

**Chalkogenometallate der vierten und fünften
Hauptgruppe durch Reduktion in flüssigem
Ammoniak-
Synthese und Strukturchemie
solvatreicher Ammoniakate**



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Michael Grothe
aus Bonn

Regensburg, im Dezember 2001

Für Julia

Mein Dank gilt:

- Meinem Doktorvater und Lehrer Prof. Dr. Nikolaus Korber für die Überlassung dieses interessanten Arbeitsgebietes. Die Freiheiten, die er mir dabei gewährt, sowie die Geduld und Unterstützung, die er aufgebracht hat, haben das Gelingen dieser Arbeit erst möglich gemacht.
- Meinen Kollegen aus Bonn, insbesondere Herrn Dr. Jörg Daniels danke ich für die gute Zeit, die ich mit ihnen verbracht habe. Viele Gespräche und Hilfestellungen waren eine große Unterstützung, ohne die die Ausführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.
- Meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. Korber in Regensburg für ihre Unterstützung während der Ausführung dieser Arbeit, sowie für ihre große Geduld mit mir in dieser Zeit.

Mein Dank geht an: Jürgen Aschenbrenner, Andrea Fleischmann, Karin Pfisterer und Markus Reil.

- Den Herren Dr. Manfred Zabel und Andreas Dietrich für Hilfestellungen bei der Aufnahme der Röntgendatensätze.
- Den Kollegen der Abteilung Range, bzw. Pfitzner für ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.
- Den Mitarbeitern der Werkstätten des Chemischen Instituts in Regensburg für die gute Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methodischer Teil	5
3	Mononukleare Chalkogenoarsenate	9
3.1	Einführung	9
3.2	Tetrachalkogenoarsenate	10
3.2.1	$K_3[AsS_4] \cdot 7NH_3$	10
3.2.1	$[Li(NH_3)_4][AsSe_4]$	26
3.3	Trichalkogenoarsenate	34
3.3.1	$[Li(NH_3)_4]_2[Li(NH_3)_2AsSe_3] \cdot NH_3$	34
3.3.2	$Na_3[AsS_3] \cdot 6NH_3$	43
3.3.3	$Rb_3[AsS_3] \cdot 4NH_3$	58
3.3.4	$Rb_7[AsSe_3]_2OH \cdot 14NH_3$	67
4	Cyclische Chalkogenoarsenate	78
4.1	Einführung	78
4.2	Cyclische Chalkogenoarsenate mit Arsen-Chalkogen-Bindungen	81
4.2.1	$(PPh_4)_3[As_3S_6] \cdot 4NH_3$	81
4.2.2	$Cs_3[As_3S_6] \cdot 3.5NH_3$	86
4.3	Cyclische Chalkogenoarsenate mit Arsen-Arsen-Bindungen	97
4.3.1	$[Li(NH_3)_4]_4[As_4Se_6]$	97
4.3.2	$[Li(NH_3)_4]_4[As_4Te_6]$	105
5	Chalkogenoarsenate mit käfigstrukturiertem Arsengerüst	112
5.1	Einführung	112
5.2	$[As_{22}Se_4]^{8-}$	116

5.3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{As}_{12}\text{Se}_4] \cdot 12\text{NH}_3$	123
6	Selenoplumbate	130
6.1	Einführung	130
6.2	$\text{K}_6[\text{PbSe}_3]\text{Se} \cdot 5\text{NH}_3$	132
6.3	$\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16\text{NH}_3$	141
7	Zusammenfassung und Diskussion	150
8	Ausblick	157
9	Anhang	159
9.1	Literaturverzeichnis	159
9.2	Tabellen	162

1 Einleitung

Warum Ammoniak als Reaktionsmedium in der präparativen anorganischen Chemie?

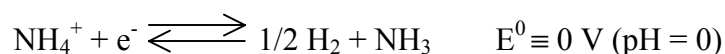
Flüssiger Ammoniak besitzt ähnliche Eigenschaften wie das als Solvens in chemischen Umsetzungen sehr viel gebräuchlichere und leichter handhabbare Wasser. Die folgende Tabelle stellt einige physikalische Eigenschaften der beiden Lösungsmittel gegenüber:

	Wasser	Ammoniak
Siedepunkt (°C)	100	-33
Schmelzpunkt (°C)	0	-77
Dichte (g·cm ⁻³)	1.0 (4 °C)	0.725 (-70 °C)
Dielektrizitätskonstante ϵ/ϵ_0	81.7 (18 °C)	26.7 (-60 °C)
Ionenprodukt (mol ² ·l ⁻²)	1.008·10 ⁻¹⁴	5.1·10 ⁻²⁷

Der wichtigste Unterschied in den physikalischen Eigenschaften beider Solventien besteht in der kleineren Dielektrizitätskonstante des Ammoniaks im Vergleich zu der des Wassers. Dies bedingt die allgemein geringere Löslichkeit ionischer Verbindungen in Ammoniak. Andererseits fungiert dieses oftmals als wirkungsvollerer Komplextligand als Wasser. Aus diesem Grund sind Übergangsmetallsalze, insbesondere solche die relativ "weiche" Metallionen enthalten, besser in Ammoniak löslich als in Wasser (z.B. Auflösen der in H₂O schwerlöslichen Silberhalogenide in NH₃). Desweiteren lösen sich auf Grund der polarisierenden Wirkung bei gleichzeitig relativ großer Polarisierbarkeit des Ammoniakmoleküls unpolare Verbindungen besser in Ammoniak als in Wasser.

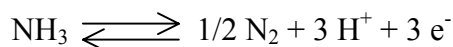
Wasser und Ammoniak stellen Lösungsmittel dar, welche im Brønsted-Sinne saure und basische Eigenschaften besitzen. Die im Vergleich zum Wasser größere Basizität des Ammoniaks äußert sich darin, daß Stoffe, die in Wasser keinerlei Säureaktivität aufweisen, in Ammoniak als schwache Säuren fungieren. Umgekehrt führt die schwächere Säurefunktion des Ammoniaks dazu, daß viele Substanzen, die in Wasser als Basen reagieren, in Ammoniak unprotoniert vorliegen.

Neben den Solvens- und Säure-Base-Eigenschaften unterscheiden sich die beiden Lösungsmittel hinsichtlich ihres Redoxverhaltens. Wie für Wasser ist auch eine Spannungsreihe für Redoxpaare in Ammoniak aufgestellt worden. Als Bezugselektrode dient wie in H₂O die Standardwasserstoffelektrode, an der folgende Reaktion abläuft:

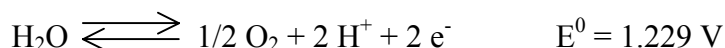


Die Standardpotentiale von Redoxpaaren in NH₃ und H₂O sind in ihrer Tendenz miteinander vergleichbar. Unterschiede demonstrieren allerdings das unterschiedliche Solvations- und Komplexierungsverhalten der beiden Lösungsmittel.

Für die Durchführung von Redoxreaktionen in NH_3 ist neben dem Potential für die reduktive Wasserstoffbildung auch der Wert für die Oxidation von NH_3 von Bedeutung. In saurer Lösung ($\text{pH} = 0$) beträgt das Standardpotential für die folgende Reaktion 0.04 V.



Wasser ist dagegen oxidationsstabiler :

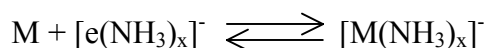


Darin manifestiert sich die im Vergleich zum O_2 -Molekül größere thermodynamische Stabilität des N_2 -Moleküls.

Besitzt ein Redoxpaar ein Potential, welches unterhalb des Wertes für das System H_2/H^+ steht, so reagiert es unter Lösungsmittelreduktion und gleichzeitiger Redoxsystemoxidation. Die Systeme, welche Redoxpotentiale oberhalb des Wertes für die Stickstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung aufweisen, müßten eine Lösungsmitteloxidation unter gleichzeitiger Redoxsystemreduktion bewirken. Thermodynamisch betrachtet steht für Redoxreaktionen in Wasser demnach ein Bereich von 1.229 V zur Verfügung, in NH_3 beläuft sich dieser lediglich auf 0.04 V. Da die Stickstoff- bzw. Wasserstoffentwicklung aus Ammoniak jedoch stark gehemmt ist, verhalten sich viele Reduktions- und Oxidationsmittel gegenüber Ammoniak inert, die in Wasser unter Reduktion oder Oxidation des Lösungsmittels reagieren.

So sind starke Oxidationsmittel wie z.B. O_3^- - oder O_2^- -Ionen in Ammoniak handhabbar, ohne daß eine Reaktion mit dem Lösungsmittel eintritt ^[1].

Als extremes Beispiel für die Reduktionsinertheit des Ammoniaks kann die Stabilität von solvatisierten Elektronen in NH_3 angeführt werden. Metalle, welche ein relativ geringes Ionisierungspotential aufweisen und die niedrig geladene Kationen bilden (Alkalimetalle, Erdalkalimetalle außer Be und Mg, sowie Eu und Yb) geben in Ammoniak sogar spontan Elektronen ab, die sich in Hohlräumen des Solvens aufhalten. Mehrere Gleichgewichte spielen in solchen Lösungen eine Rolle. Die für die Eigenschaften und die präparative Nutzung dieser Systeme wichtigsten lauten wie folgt:



Das Vorliegen solvatisierter Elektronen hat eine hohe elektrische Leitfähigkeit der jeweiligen Lösung zur Folge, deren Farbe auf Grund einer langwelligen Absorptionsbande je nach Konzentration des gelösten Metalls entweder blau oder metallisch golden ist.

Diese "Elektrid-" bzw. "Metallidlösungen" stellen ein starkes Reduktionsmittel dar. Da sich NH_3 als Lösungsmittel vielen Substanzen gegenüber inert verhält, können mit diesen

Metall/Ammoniak-Lösungen zudem Spezies erzeugt werden, die in H_2O auf Grund ihrer großen Reduktionskraft nicht stabil wären.

Die Entdeckung und Erforschung einer im Rahmen der vorliegenden Arbeit wichtigen Substanzklasse der anorganischen Chemie ist besonders eng mit der Ausnutzung der genannten Eigenschaften des Ammoniaks verbunden:

Die sogenannten Zintl-anionen, in denen homoatomare Bindungen zwischen den schwereren Elementen der vierten bis sechsten Hauptgruppe vorliegen, verdanken ihre Darstellung u.a. der Möglichkeit, mit den in NH_3 gelösten Elektronen σ -Bindungen reduktiv zu spalten. Ihre Existenzfähigkeit in diesem Solvens verdanken diese hochreduktiven und basischen Spezies der Reduktionsinertheit und mangelnden Säurestärke des Ammoniaks.

In der dieser Dissertation vorangegangenen Diplomarbeit wurde die Reduktion von Arsen mit den zehn unter Bildung solvatisierter Elektronen in NH_3 löslichen Metallen (Li - Cs, Ca - Ba, Eu, Yb) untersucht. Eine Methode, unter Inertbedingungen bei tiefen Temperaturen Einkristalle für Röntgenbeugungsuntersuchungen zu präparieren und zu vermessen, bot zum ersten Mal die Möglichkeit, die bei diesen Reaktionen gebildeten Zintl-anionen des Arsens strukturell zu charakterisieren. Die mangelnde thermische Stabilität der als Gegenionen fungierenden Ammin-Komplexe der jeweiligen Metalle verhinderte dieses in früheren Untersuchungen, da die Einhaltung tiefer Temperaturen während aller notwendigen Arbeitsschritte nicht gewährleistet war. Auf diese Weise konnten die Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ und $\text{Cs}_3\text{As}_7 \cdot 6\text{NH}_3$ als Produkte der Reduktion von Arsen mit Lithium bzw. Cäsium in flüssigem Ammoniak einkristallin erhalten und strukturell aufgeklärt werden [2].

Durch diese Ergebnisse ermutigt wurde in jener Arbeit bereits damit begonnen, Arsenchalkogenide auf diese Weise reduktiv mit Metall/Ammoniak-Lösungen umzusetzen. Als erstes Resultat dieser Untersuchungen wurde die Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{As}_7\text{S}_4]$ aus der Umsetzung von in NH_3 gelöstem Lithium mit Realgar, As_4S_4 , erhalten [2]. Die Erzeugung von Chalkogenoarsenatanionen und die Aufklärung der von ihnen zusammen mit verschiedenen Kationen gebildeten Kristallstrukturen wurde daraufhin als Thema für diese Dissertation gewählt.

Neben den geschilderten Reduktionsreaktionen mit Metall/Ammoniak-Lösungen wurde dabei das Synthesepotential in Ammoniak durch zwei weitere Konzepte erweitert:

Viele Zintlphasen lösen sich kongruent unter Erhalt des Molekülanions in flüssigem Ammoniak. Die durch Ammoniak solvatisierten Zintl-anionen stehen also in dispergierter Form für Umsetzungen in Lösung zur Verfügung. In dieser Arbeit werden u.a. Verbindungen vorgestellt, die durch Reduktion von Chalkogenen und Arsenchalkogeniden mit in $\text{NH}_3(\text{l})$ gelöstem Rb_3As_7 und K_4Pb_4 erzeugt worden sind.

Desweiteren wurden erste Versuche vorgenommen, die Zusammensetzung und Reaktivität von Lösungen zu untersuchen, welche durch Reduktion eines binären Arsenchalkogenids mit einem Metall in Ammoniak erzeugt wurden. Als beispielhafte Systeme wurden die Reduktion von leicht darstellbarem As_4S_4 und As_4Se_4 mit Natrium gewählt. Nach erfolgter Reaktion (Verschwinden der Blaufärbung) lag jedesmal eine tiefrot gefärbte Lösung unbekannter

Zusammensetzung vor. Die in der Lösung befindlichen Anionen wurden dann von verschiedenen Kationen, die von einem in Ammoniak löslichen Salz bereitgestellt wurden, abgefangen. Von Interesse war dabei die Frage, ob bei gleichen Reduktionsbedingungen jeweils nur eine Anionensorte erzeugt wird oder ob verschiedene Spezies nach erfolgter Reaktion in der Lösung vorliegen. Die Methode liefert auf indirekte Weise einen Hinweis darauf, ob Letzteres der Fall ist: Enthalten durch Abfangreaktionen gebildete Festkörper in Abhängigkeit von der Natur des in der Lösung angebotenen Kations (Größe, Komplexierbarkeit) jeweils verschiedene Anionen, so wäre dies ein Indiz dafür, daß in den primär durch die Reduktion erzeugten Lösungen verschiedene anionische Komponenten vorliegen.

Betrachtet man Kristallwachstum als Reaktion, als deren Produkt der kristalline Festkörper gebildet wird, so interessiert neben der Funktion als Reaktionsmedium zusätzlich die strukturelle Bedeutung der in den Kristall eingebauten Ammoniakmoleküle. Auf Grund seiner amphoteren Natur dient das NH_3 -Molekül nicht nur zur Auffüllung von Packungslücken im wachsenden Festkörper: Seine Lewisbase-Eigenschaften befähigen es, mehr oder weniger stabile Ammin Komplexe mit den vorliegenden Metallkationen zu bilden. Seine gleichzeitig vorhandene Brønsted-Säurefunktion kann es zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken benutzen, wobei es in solchen Bindungen als Donor wie als Akzeptor fungieren kann.

Wegen dieser möglichen Wechselwirkungen kann Ammoniak also einen Einfluß auf die Stabilität des sich bildenden Festkörpers ausüben, wodurch ihm eine die resultierende Struktur mitbestimmende Rolle zukommt.

Ein Standardwerk zur anorganischen Strukturchemie behandelt in einem Kapitel die Festkörperchemie wasserhaltiger Verbindungen ^[3]. Lediglich auf den letzten zwei und ein halb dieses 45 Seiten umfassenden Kapitels wird auf entsprechende Erkenntnisse ammoniakhaltiger Substanzen eingegangen. Die strukturchemische Bedeutung des Ammoniaks stellt demnach innerhalb der anorganischen Festkörperchemie ein relativ unerforschtes Feld dar. Mit modernen Methoden, Röntgenbeugungsexperimente bei tiefen Temperaturen durchzuführen, ist es mittlerweile jedoch möglich, die meist thermolabilen ammoniakhaltigen Festkörper zu untersuchen und damit zu beginnen, diese Erkenntnislücke zu füllen. Die folgenden Seiten werden u.a. zeigen, daß sich die Beschäftigung mit dieser Aufgabe lohnt.

Die Darlegungen auf den vorangegangenen Seiten sollten die zu Anfang gestellte Frage hinlänglich beantwortet haben. Die Intention, in flüssigem Ammoniak präparativ zu arbeiten, läßt sich zusammenfassend wie folgt begründen:

- 1.) In diesem Solvens können Spezies dargestellt, untersucht und für chemische Umsetzungen benutzt werden, die in anderen Medien nicht existenzfähig sind.
- 2.) Mit der Bildung von solvatisierten Elektronen in Lösungen bestimmter Metalle in Ammoniak steht ein wertvolles Reagens für die Durchführung von Reduktionen zur Verfügung.
- 3.) Die Untersuchung des Einflusses und der strukturellen Funktion von Ammoniak in der anorganischen Festkörperchemie stellt eine lohnende Herausforderung dar.

2 Methodischer Teil

2.1 Apparaturen

Auf Grund der Oxidations- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der in den Reaktionen eingesetzten und als Produkte erhaltenen Substanzen, wurden sämtliche Arbeitsschritte unter Inertbedingungen durchgeführt.

Zur Einhaltung dieser stand je nach Aufgabenstellung ein Handschuhkasten (Labmaster MB 130 G, Fa. M. Braun, Garching), oder eine Schutzgasvakuumanlage (Abb. 1) zur Verfügung.

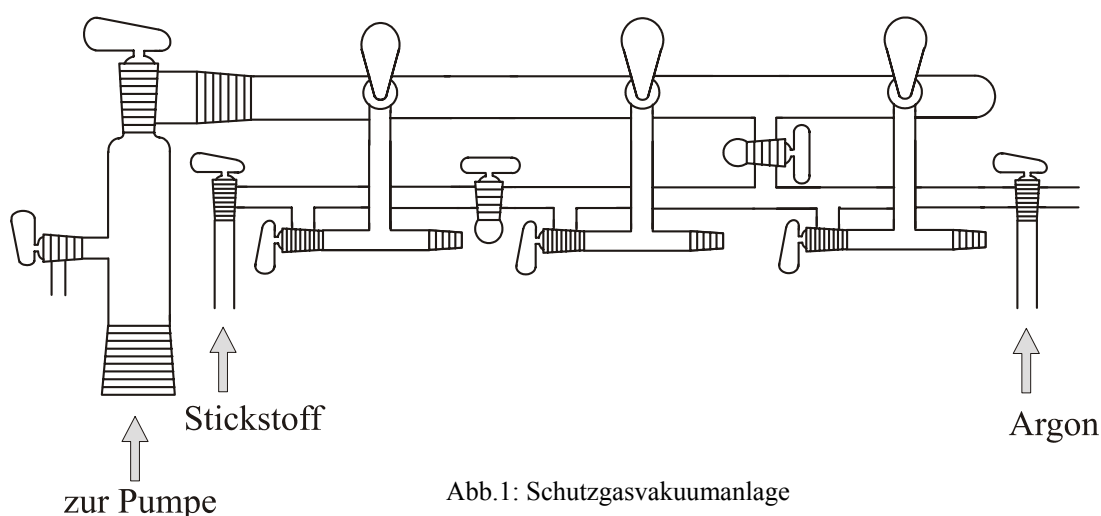


Abb.1: Schutzgasvakuumanlage

Als Schutzgas diente Argon (4.6 Messer Griesheim), welches vor Verwendung durch Überleiten über verschiedene Trocknungsmittel von Feuchtigkeitsspuren befreit wurde. Noch vorhandene Sauerstoff- und Stickstoffanteile wurden durch Überleiten über Titanschwamm, welcher auf 700 °C erhitzt wurde, entfernt.

Über die Abgriffe der Anlage können die verschiedensten Reaktionsgefäße mit dieser verbunden werden. Zum Einsatz kamen einfache Schlenkgefäße, sowie H- und U-Rohre, in denen zwei Reaktionsräume durch eine Glasfilterplatte (Porösität drei) voneinander getrennt sind (Abb.2a und b).

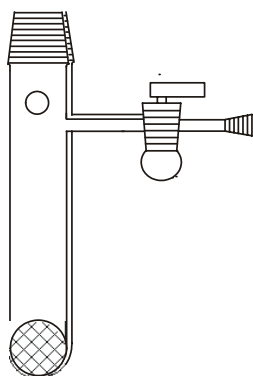


Abb.2a: U-Rohr

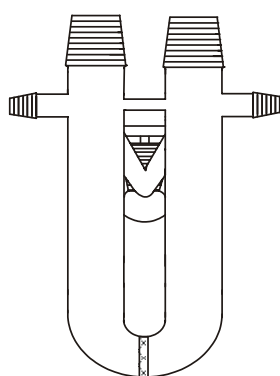


Abb.2b: H-Rohr

Alle Glasgefäße wurden vor ihrer Verwendung für Reaktionen dreimal im Hochvakuum ausgeheizt.

Der für die Umsetzungen benötigte Ammoniak wurde in flüssiger Form in einer Kühlfalle über Natrium als Trockenmittel aufbewahrt. Die Kühlfalle ist Teil einer Anlage, welche mit einer Schutzgasvakuumanlage verbunden ist. Durch Umkondensieren von der Kühlfalle der Ammoniakanlage in einen Rezipienten, der mit der Schutzgasanlage verbunden ist, konnte so der für die jeweilige Reaktion benötigte Ammoniak bereitgestellt werden. Als Kühlmittel diente entweder ein Trockeneis-Ethanolgemisch (195 K) oder flüssiger Stickstoff (77 K) Abbildung 3 stellt die in dieser Arbeit verwendete Ammoniakanlage dar.

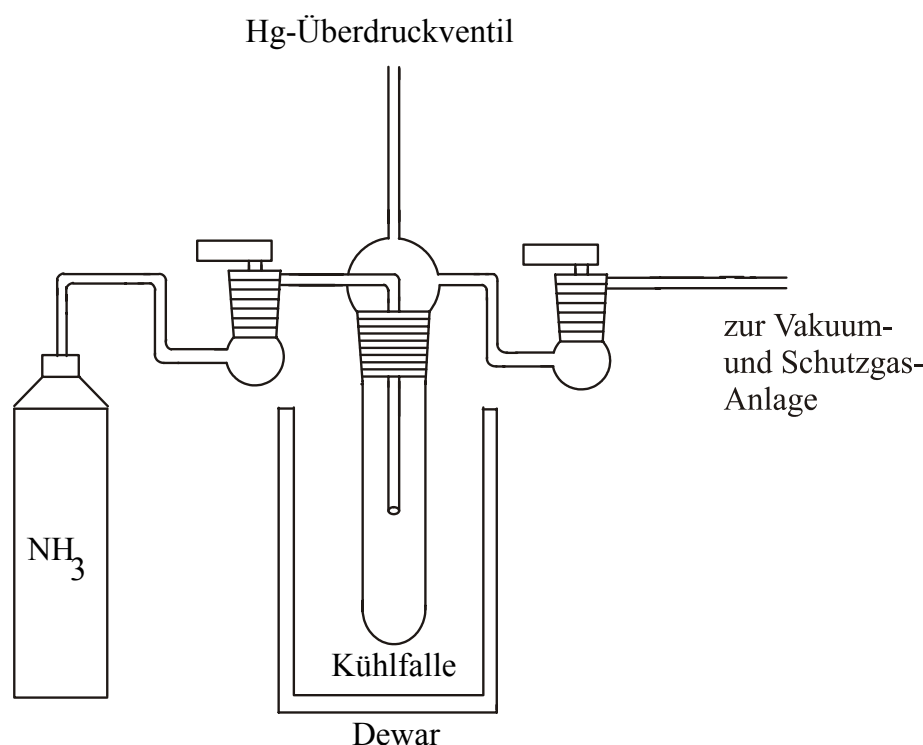


Abb.3: Ammoniakanlage

Die bei den Reaktionen entstandenen Verbindungen wurden mit Hilfe der Röntgenbeugung am Einkristall strukturell charakterisiert. Da sie nicht nur oxidations- und feuchtigkeitsempfindlich, sondern auf Grund ihres Ammoniakgehalts auch thermolabil waren, wurde zur Präparation geeigneter Einkristalle eine speziell für solche Kristalle entwickelte Technik angewendet. Diese stammt von T. Kottke und D. Stalke und ist bereits in mehreren Arbeiten ausführlich beschrieben worden ^[4, 5, 6].

Alle Röntgenbeugungsexperimente wurden mit einem IPDS der Firma Stoe durchgeführt. Die von einer Molybdänanode erzeugte Röntgenstrahlung wurde mit Hilfe eines Graphiteinkristalls monochromatisiert ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Kühlung des Kristalls während der Messung erfolgte mit einer Vorrichtung der Firma Oxford.

2.2 Verwendete Programme

Die Sammlung, -integration- und reduktion der Einkristalldatensätze wurde mit dem Softwarepaket des Diffraktometers vorgenommen. Mit Hilfe des in diesem enthaltenen Programms "ABSENT" konnten die jeweilig geltenden Auslöschungsbedingungen identifiziert werden.

Die Strukturen wurden mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst und mit dem least square-Verfahren gegen F_o^2 verfeinert. Diese Berechnungen wurden mit dem Programmpaket "Shelx97" durchgeführt ^[7].

Auf Grund der Präparationsmethode (Kristalle werden meist von einem Öltropfen umhüllt), ist deren Form nicht mehr deutlich erkennbar. Eine numerische Absorptionskorrektur der Datensätze war deshalb nicht möglich. Die Geometrie der Meßanordnung erlaubte zudem keine semiempirische Korrektur dieses systematischen Fehlers im Datensatz. Eine Absorptionskorrektur wurde deshalb anhand des isotrop verfeinerten Modells, welches alle Nichtwasserstoffatome enthielt vorgenommen. Für dieses empirische Verfahren wurde der DIFABS-Algorithmus verwendet, welcher als Programm "DELABS" im Programmpaket "PLATON" enthalten war ^[8, 9]. Dieses Paket enthielt zudem weitere für diese Arbeit benötigte kristallographische Hilfsprogramme (s. Kap. drei bis sechs).

Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond Version. 2.1e gezeichnet ^[10].

2.3 Edukte

Die eingesetzten Edukte und ihre Herkunft werden im Folgenden tabellarisch aufgelistet.

Edukte	Herkunft
As	Riedel de Haën, Hannover. Reinheitsgrad unbekannt. Vor Einsatz sublimative Entfernung von As_2O_3 im Hochvakuum bei 350 °C
Se	99.999 %, Johnson Matthey GmbH, Karlsruhe
Te	99 %, Merck, Darmstadt
Li	99.95 %, Fa. Chemmetall, Langelsheim
Na	Reinheit > 98 %, Merck, Darmstadt
Cs	Eigene Darstellung nach der Methode von Hackspill ^[11]
As_4S_4	99.99 %, ABCR, Karlsruhe
As_4Se_4	Darstellung nach Vorschrift in [12]
AsTe	Nominelle Zusammensetzung durch Zusammenschmelzen der Elemente bei 500 °C und 48-stündigem Tempern der Probe bei 300 °C erzeugt.
CoBr_2	99 %, Aldrich, Milwaukee. Vor Einsatz 12 h Trocknung bei 150 °C im Hochvakuum
KPb	Darstellung aus den Elementen bei 500 °C
Rb_3As_7	Darstellung aus den Elementen bei 450 °C, Reinigung des Rohprodukts durch Extraktion aus $\text{NH}_3(\text{l})$
$(\text{PPh}_4)\text{Br}$	99 %, Aldrich, Steinheim. Vor Einsatz 12 h bei 100 °C im Hochvakuum getrocknet

Tab.1: Verwendete Edukte und ihre Herkunft

3 Verbindungen mit mononuklearen Chalkogenoarsenaten

3.1 Einführung

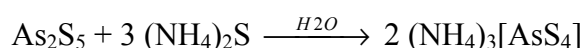
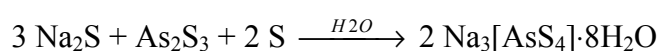
In mononuklearen Chalkogenoarsenaten bilden die Anionen dreifach negativ geladene Baueinheiten, in denen Arsen entweder pyramidal dreifach (Trichalkogenoarsenate(III)) oder tetraedrisch vierfach (Tetrachalkogenoarsenate(V)) durch Chalkogenidanionen koordiniert wird. Eine Verknüpfung dieser Baugruppen findet im Festkörper durch Wechselwirkung mit den vorhandenen Kationen statt. Die direkte Verknüpfung der Anionen durch Kondensation zu ausgedehnten Einheiten wird im Kap. 4 vorgestellt.

Chalkogenoarsenate, sowie die entsprechenden, oft isotyp kristallisierenden antimonhaltigen Phasen kommen in der Natur in Form von teilweise technisch wichtigen Mineralen vor. Dabei handelt es sich gemäß der Häufigkeit des Schwefels und der Affinität des Arsens, bzw. Antimons zu diesem Element meist um Thiopnicogenate. Ihre Bedeutung ist so groß, daß sie in der stoffchemischen Systematisierung des Mineralienreichs nach Strunz als sogenannte Sulfosalze eine eigene Unterabteilung bilden ^[13] (die seltener vorkommenden Oxoanionen kristallisieren isotyp zu den Phosphaten und werden dieser Mineraliengruppe zugeordnet). Als Gegenionen fungieren in den natürlich vorkommenden Verbindungen meist gut polarisierbare Metallkationen wie u.a. Cu^+ , Ag^+ oder Pb^{2+} .

Als Vertreter mit tetraedrischen Anionen seien hier Enargit (Cu_3AsS_4) und Famatinit (Cu_3SbS_4) genannt, wobei ersteres eine technisch wichtige Kupferquelle darstellt. Trigonal pyramidale Thiopnicogenate liegen beispielsweise im Proustit (Ag_3AsS_3) und im Pyrargyrit (Ag_3SbS_3) vor. Letzteres ist ein häufiges und wichtiges Silbererz.

Im Rahmen der gesteinsbildenden Prozesse sind diese Minerale im hydrothermalen Stadium entstanden. Die resultierenden Strukturen bestehen aus alternierenden Metall-Schwefel- bzw. Pnicogen-Schwefel-Polyedern, die dreidimensionale Netzwerke bilden, wobei der Nichteinbau von Wasser während des Kristallwachstums auf die mangelnde Oxophilie der beteiligten Kationen zurückzuführen ist.

Als erstes in der chemischen Literatur beschriebenes synthetisches chalkogenopnicogenathaltiges Salz gilt das $\text{Na}_3[\text{SbS}_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nach seinem Entdecker auch Schlipfesches Salz genannt ^[14]. Dieses wurde, wie einige andere Thio- und Selenoarsenate, bzw. -antimonate, durch Umsetzung in wässriger Lösung erhalten. Exemplarisch seien hier zwei Synthesen in Form ihrer Reaktionsgleichungen vorgestellt ^[15]:



In jüngerer Zeit wurden weitere Präparationstechniken zur Synthese solcher Verbindungen angewendet. Zu nennen sind hier z.B. die methanolothermalen Umsetzungen der Arbeitsgruppe um W. S. Sheldrick, oder die Arbeiten in überkritischem Ammoniak und Ethylendiamin von J. W. Kolis et al. Solvensfreie Routen wurden durch festkörperchemische Reaktionen bei höheren Temperaturen beschritten.

Der Kationenteil der auf den verschiedenen Wegen bis dato isolierten pseudobinären Phasen (die Anionen werden hier gemäß ihrer kristallchemischen Rolle als eine Komponente betrachtet) besteht zumeist aus Ammoniumionen, Alkali- oder Erdalkalimetallen. Ternäre Verbindungen enthalten in den meisten Fällen zusätzlich Kupfer oder Silberkationen.

Viele der Thio- und Selenopnicogenate sind als solvathaltige Kristalle erhalten und charakterisiert worden. Als Solvenskomponente fungierte überwiegend Wasser, seltener Methanol oder Ethylendiamin. Die daraus resultierenden Strukturen unterscheiden sich von den solvensfreien durch eine Modifizierung des Netzwerks aus Kationen und koordinierenden Chalkogenopnicogenatanionen. Die Solvensmoleküle konkurrieren als harte Lewisbasen mit den weichen Chalkogenidliganden um die Koordinationsstellen am Metall. Dies führt zu einer verringerten Anzahl direkter Kation-Anionen-Kontakte bis hin zu einer völligen Abschirmung der Kationen durch Solvensmoleküle. Da Wasser ein protisches Lösungsmittel ist, können im Vergleich zu den solvensfreien Phasen zusätzliche Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen zu den geladenen Chalkogenatomen, sowie zwischen den Solvatmolekülen untereinander auftreten.

In diesem Kapitel der Arbeit wird gezeigt, daß die Darstellung von Alkalimetallchalkogenoarsenaten in Ammoniak bei tiefen Temperaturen zu völlig neuen Verknüpfungsmustern zwischen den Metallkationen und den diskreten Arsenatanionen führt. Der stets in diesen Verbindungen anwesende Ammoniak beeinflusst die Struktur dieser Netzwerke in bisher nicht beobachteter Weise, wobei sein strukturbestimmender Einfluß in einigen Fällen drastisch deutlich wird.

3.2 Tetrachalkogenoarsenate

3.2.1 $K_3[AsS_4] \cdot 7NH_3$

Darstellung

In einem Schlenkgefäß wurden unter Argongegenstrom 0.746 g ($3 \cdot 10^{-3}$ mol) K_4Pb_4 vorgelegt. Hierzu wurden 1.626 g ($1.5 \cdot 10^{-3}$ mol) As_4S_4 gegeben und bei 77K ca. 10ml NH_3 aufkondensiert. Während ca. zweiwöchiger Lagerung in einem Tiefkühlschrank bei 238K wuchsen in der Lösung farblose, transparente Kristalle in Form hexagonaler Plättchen mit bis zu einem Millimeter Kantenlänge, welche thermisch instabil waren und bei Erwärmung unter NH_3 -Abgabe trüb wurden. Ein Exemplar wurde für eine Röntgenstrukturanalyse präpariert und vermessen.

Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 2 enthält die kristallographischen Angaben zur Strukturbestimmung

Anzahl der Frames	63
φ -Inkrement (°)	1.8
Belichtungszeit (min)/Frame	15
Kristallgröße (mm)	ca. 0.2 x 0.1 x 0.05
Meßtemperatur (K)	123
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P6 ₃ (Nr.173)
a (Å)	9.698(1)
b (Å)	9.698(1)
c (Å)	10.605(1)
Volumen (Å ³)	863.9(2)
Z	2
M (g·mol ⁻¹)	436.7
ρ_c (g·cm ⁻³)	1.679
F (000)	442
$\mu(\text{MoK}\alpha)(\text{mm}^{-1})$	3.16
θ -Bereich (°)	2.43 - 25.96
Gesamtzahl der Reflexe	3761
Zahl der unabhängigen Reflexe (R_{int})	1091 (0.036)
Zahl der Parameter	71
R ($I > 2\sigma(I)$)	0.0188
wR ₂ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0355
R (alle Daten)	0.0242
wR ₂ (alle Daten)	0.0362
GooF	0.922
Restelektronendichte (eÅ ⁻³)	0.259/-0.445

Tab.2: Angaben zur Strukturbestimmung von K₃[AsS₄]·7NH₃

Gemäß den Auslöschungsbedingungen kamen die Raumgruppen $P6_322$, $P6_3/m$ und $P6_3$ für die Lösung und Verfeinerung der Struktur in Betracht. Mit Hilfe der Direkten Methoden wurde sie erfolgreich in der azentrischen Raumgruppe $P6_3$ gelöst und die Lagen aller Nichtwasserstoffatome nach dem Least-Square-Verfahren isotrop verfeinert. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur wurden die anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome zur Verfeinerung freigegeben. Die H-Atome an N1 und N2 hoben sich daraufhin klar in der Differenzfouriersynthese ab und wurden isotrop verfeinert. Die H-Atome an N3 wurden wegen der stark ausgeprägten Fehlordnung dieses Atoms nicht aufgefunden.

Strukturbeschreibung

$K_3[AsS_4] \cdot 7NH_3$ wird aus zwei stoffchemisch unterschiedlichen, räumlich klar getrennten Teilstrukturen aufgebaut. Die eine besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus K^+ - und AsS_4^{3-} -Ionen, sowie drei der sieben pro Formeleinheit vorhandenen NH_3 -Moleküle. Die Ausdehnung dieses Netzwerks erfolgt parallel zur a,b-Ebene nicht kontinuierlich. Senkrecht zu dieser werden Kanäle gebildet, in denen sich eindimensionale Stränge aus über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpften NH_3 -Molekülen befinden. Diese Stränge stellen das zweite Strukturelement in $K_3[AsS_4] \cdot 7NH_3$ dar.

Abb.4 zeigt einen Ausschnitt des Teilgerüsts aus K^+ , $[AsS_4]^{3-}$ und NH_3 .

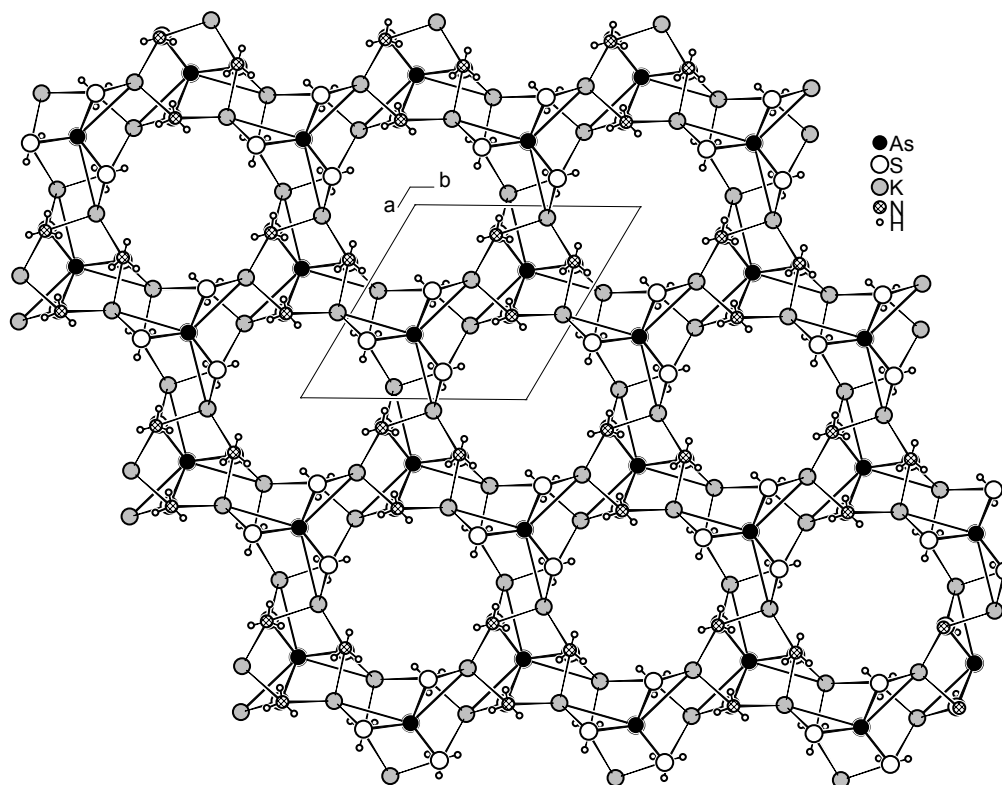


Abb.4: Das Netzwerk aus K^+ , AsS_4^{3-} und NH_3 in Projektion auf die ab-Ebene

In der Elementarzelle befindet sich nur ein symmetrieunabhängiges As-Atom, welches die spezielle Lage 2b in $P6_3$ (dreizählige Achsen in $1/3, 2/3, z$ und $2/3, 1/3, z$) besetzt, genau wie eines der symmetrieunabhängigen S-Atome. Das andere liegt auf allgemeiner Lage und komplettiert durch die Wirkung der Drehachse das $[\text{AsS}_4]^{3-}$ -Ion. Auf Grund dieser Anordnung besitzt dieses die nicht zum kristallographischen Symmetriegerüst gehörige C_{3v} -Symmetrie. Den Abständen und Winkeln (Tab. 3) ist zu entnehmen, daß sogar nahezu T_d -Symmetrie verwirklicht ist. Durch die K^+ -Umgebung wird diese lokale Pseudosymmetrie aufgehoben. Die resultierende Baugruppe gehorcht nur noch der mit der Raumgruppe $P6_3$ verträglichen C_3 -Symmetrie.

Die Abb.5a und b stellen die Koordination des $[\text{AsS}_4]^{3-}$ -Anions durch K^+ -Kationen dar.

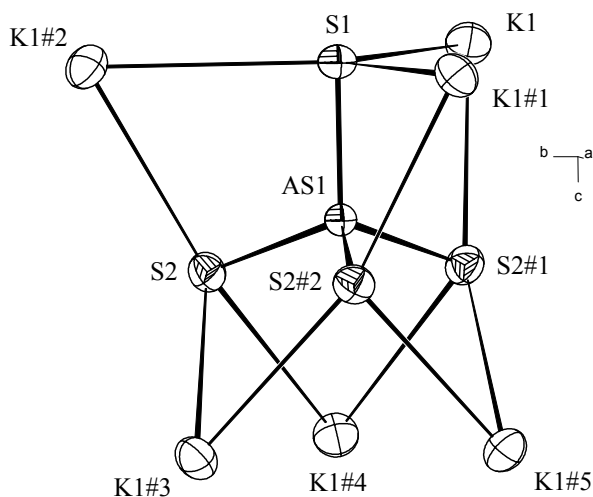


Abb.5a: Koordinative Umgebung des $[\text{AsS}_4]^{3-}$ -Ions mit Blickrichtung senkrecht zur C_3 -Achse (Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

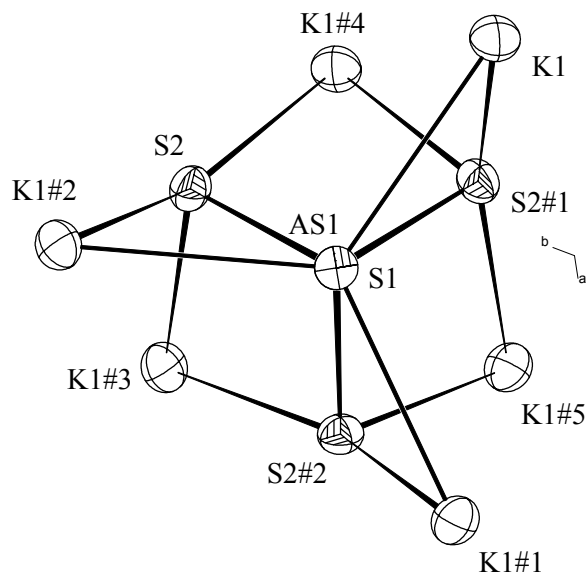


Abb.5b: Koordinative Umgebung des $[\text{AsS}_4]^{3-}$ -Ions mit Blickrichtung entlang der C_3 -Achse

As1 - S1	2.1702(13)	S1 - As1 - 3x S2	110.12(3)
As1 - 3x S2	2.1706(7)	S2 - As1 - 2x S2	108.81(3)
S1 - 3x K1	3.4206(7)	K1 - S1 - 2x K1	120
S2 - K1#2	3.404(1)	K1#3 - S2 - K1#2	116.35(2)
S2 - K1#3	3.259(1)	K1#3 - S2 - K1#4	79.79(3)
S2 - K1#4	3.325(1)	K1#4 - S2 - K1#2	163.83(3)

Tab.3: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) des $[\text{AsS}_4]^{3-}$ -Ions mit seiner K^+ -Umgebung

Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome

#1 $-y+1, x-y+1, z$ #2 $-x+y, -x+1, z$ #3 $x-y+1, x+1, z+0.5$
 #4 $-x, -y+1, z+0.5$ #5 $y, -x+y, z+0.5$

Aus Abb.5b wird die durch die polare C_3 -Achse induzierte chirale Konfiguration der Baueinheit deutlich. Ein weiterer Ausdruck der Polarität der vorliegenden Raumgruppe, besteht in der Orientierung der AsS_4 -Tetraeder in der Struktur. Diese sind sämtlich mit ihren Spitzen (S1) parallel zur negativen c-Richtung ausgerichtet.

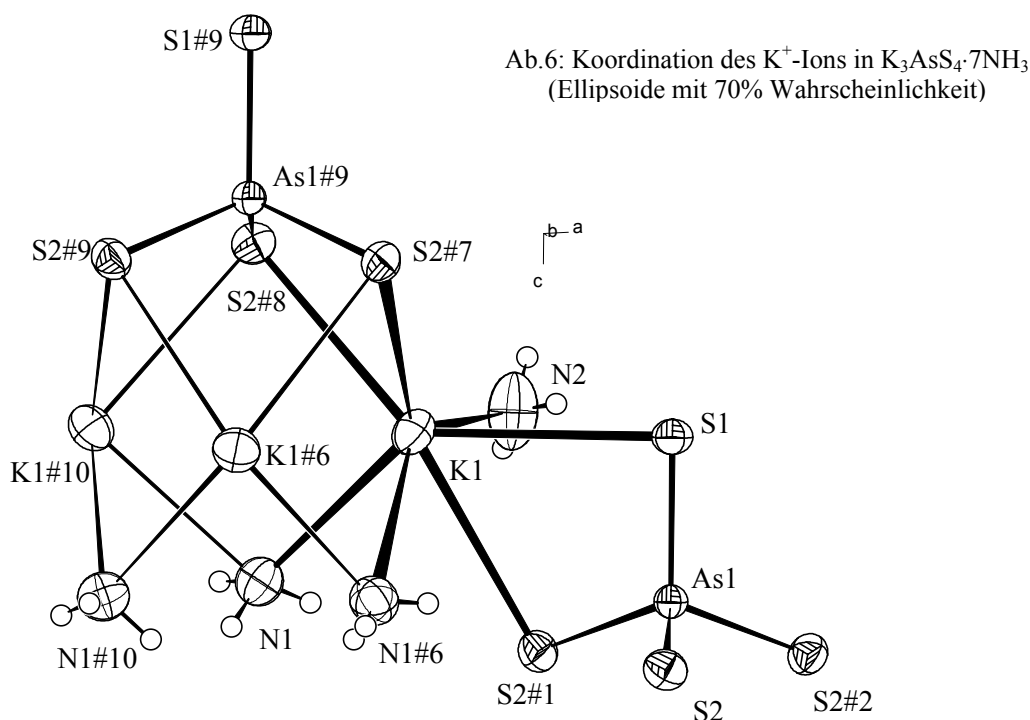
Die Abstände im $[AsS_4]^{3-}$ -Anion sind mit bekannten Literaturwerten vergleichbar. Als Beispiele seien die mittleren As-S-Abstände in der solvatfreien Phase $K_3[AsS_4]$ ^[16] (2.163 Å) und in dem Hydrat des Na-Salzes $Na_3[AsS_4] \cdot 8H_2O$ ^[17] (2.161 Å) angeführt. Wie in diesen Verbindungen, so ist auch hier eine signifikante Abstandsverkürzung im Vergleich zu der Radiensumme $As(V) + S^{2-}$ (2.175 Å ^[18]) zu beobachten, was für einen gewissen Doppelbindungscharakter der As-S-Bindung spricht.

Im solvensfreien $K_3[AsS_4]$ koordinieren die S-Atome vier bzw. fünf K^+ -Ionen. Diese liegen dort überbrückend über sämtlichen Kanten des AsS_4 -Tetraeders. Zusätzlich koordinieren jeweils zwei S-Atome ein bzw. zwei K^+ -Ionen, die also nur Kontakt zu den Spitzen der $[AsS_4]^{3-}$ -Anionen haben. Im hier vorliegenden $K_3[AsS_4] \cdot 7NH_3$ findet die Koordination des Anions durch K^+ -Ionen nur kantenüberbrückend statt. Dadurch ergibt sich für alle S-Atome eine Koordinationszahl von drei und für die gesamte Baugruppe eine von sechs. S1 ist entsprechend seiner Lagesymmetrie trigonal umgeben. Es befindet sich exakt im Ebenenschwerpunkt des durch K^+ -Ionen aufgespannten gleichseitigen Dreiecks. Die Koordinationsgeometrie um die S2-Atome ist dagegen unregelmäßiger. Die K^+ -Ionen sind, wie den Winkeln zu entnehmen ist (Tab.3), fast T-förmig um S2 angeordnet.

Im solvensfreien $K_3[AsS_4]$ besitzen die K^+ -Ionen eine mittlere Koordinationszahl von sechs, wobei der K-S-Abstand im Mittel 3.281 Å beträgt. ^[16] In der hier vorliegenden Verbindung konkurrieren NH_3 -Moleküle mit den S-Atomen um Koordinationsplätze an dem einzig vorhandenen symmetrieunabhängigen Kaliumkation. Die Zahl der das K^+ -Ion koordinierenden S-Atome sinkt auf vier, wobei jeweils zwei aus einer AsS_4 -Einheit stammen. Die Kalium-Schwefel-Distanz beträgt durchschnittlich 3.352 Å und ist somit signifikant länger als in der solvatfreien Phase. Dieser Befund erklärt sich durch die zusätzliche Koordination durch drei NH_3 -Moleküle, wodurch die Gesamtkoordinationszahl des K^+ auf sieben ansteigt.

Auffällig sind die Abstufungen in den K-S-Distanzen. Der Kaliumabstand zu S1 ist mit 3.4206 Å deutlich länger als die Abstände zu S2 (kürzeste Distanz 3.259 Å). Dadurch und durch den relativ spitzen Winkel von 79.79°, den die K^+ -Ionen unterhalb der Pyramidengrundfläche mit den S2-Atomen bilden, rücken jene in dieser Ebene näher zusammen (4.223 Å) als in der, welche von den S1 koordinierenden K^+ -Ionen aufgespannt wird (5.925 Å). Diese Annäherung ist durch die verbrückende Koordination durch zwei der NH_3 -Moleküle erklärbar.

In der Elementarzelle existiert ein symmetrieunabhängiges K^+ -Ion auf der sechszähligen allgemeinen Lage. Seine koordinative Umgebung ist in Abb. 6 dargestellt, wobei ebenfalls die verbrückende Wirkung der einen NH_3 -Sorte gezeigt wird.



Der Abstand zu den beiden verbrückenden NH_3 -Molekülen beträgt $3.018(3)$ Å ($K1 - N1$), bzw. 3.105 Å ($K1 - N1\#6$). Das einzeln koordinierende NH_3 -Molekül, welches der oben erwähnten zweiten ausgedehnten Baueinheit der Struktur angehört, ist $2.841(3)$ Å entfernt, wobei die Verkürzung verglichen mit den Abständen zu den verbrückenden NH_3 -Molekülen auf die verringerte Koordinationszahl zurückzuführen ist.

Diese Distanzen sind mit denen in $K_3P_7 \cdot 7NH_3$, in dem ebenfalls verbrückend wie einzeln koordinierende NH_3 -Moleküle vorliegen, vergleichbar (im Mittel 3.031 bzw. 2.921 Å) ^[19].

Die koordinativen Wechselwirkungen der K^+ - und $[AsS_4]^{3-}$ -Ionen, sowie der verbrückenden NH_3 -Moleküle führen zur Ausbildung von Schichten senkrecht zur a,b-Ebene. Sie sind um die c_3 -Achse gekrümmt und in sich geschlossen, so daß sich parallel zur c-Achse ausgedehnte eindimensionale Hohlräume mit einem Durchmesser von 8.068 Å bilden.

Abb. 7 stellt das nahezu nanoporöse Teilgerüst in einem im Vergleich zu Abb.4 vergrößerten Ausschnitt dar.

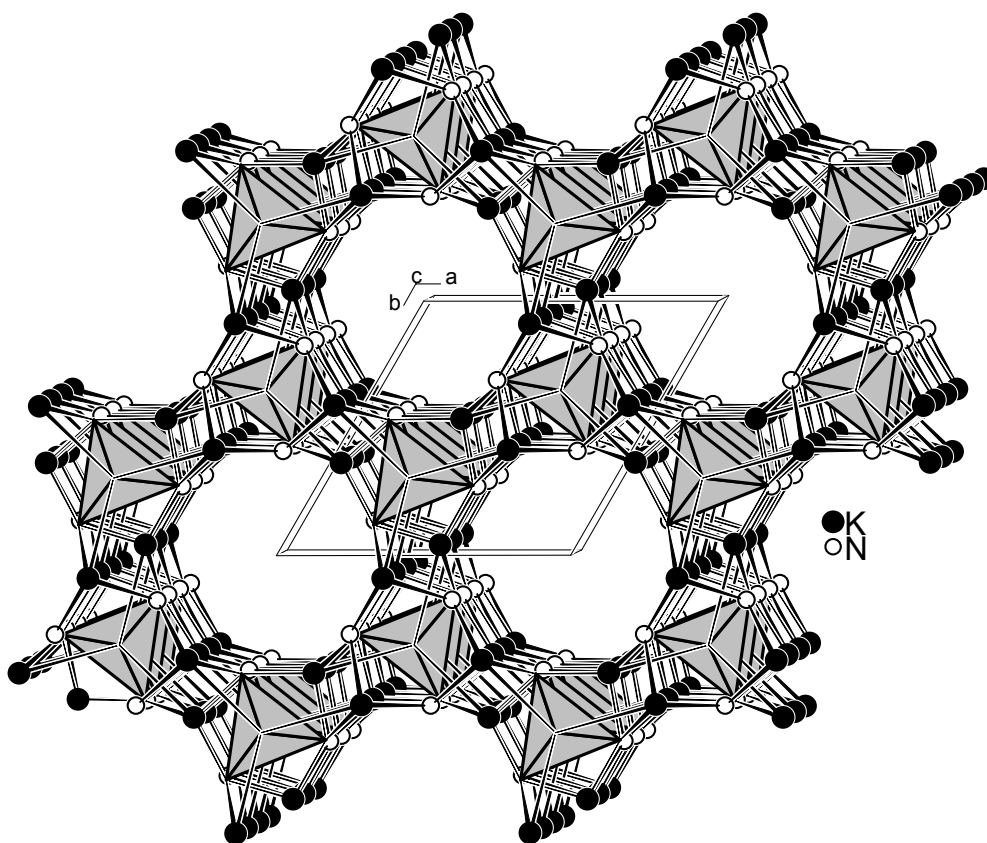


Abb.7: Projektion des Teilgerüsts aus K^+ , $[AsS_4]^{3-}$ und $NH_3(1)$ auf die a,b-Ebene.
(AsS_4 -Einheiten in Polyederdarstellung, H-Atome weggelassen)

Das aus der Verknüpfung der Schichten parallel zur ab-Ebene resultierende Netzwerk läßt sich als System aus miteinander kondensierten doppelwandigen Röhren beschreiben. Bei genauerer Betrachtung dieses Netzwerks fällt die abgestufte Bedeutung der Liganden des K^+ -Ions für dessen Zusammenhalt auf. Ein zusammenhängender Verband läßt sich aus der koordinativen Wechselwirkung der S-Atome mit den K^+ -Ionen erzeugen, während die verbrückenden NH_3 -Moleküle lediglich deren Koordinationssphäre auffüllen und sie im begrenzten Raumbereich um die dreizähligen Achsen in $1/3, 2/3, z$ und $2/3, 1/3, z$ miteinander verbinden. Auf die Bedeutung des einzeln koordinierenden NH_3 -Moleküls für die Stabilität dieses Teilgerüsts wird weiter unten eingegangen.

Mit Hilfe der VOID-Option im Programm Platon ^[9] kann die Raumerfüllung durch das Teilfragment mit der Stöchiometrie $K_3AsS_4 \cdot 3NH_3$ ermittelt werden. Sie beträgt 61.3%, d.h. nahezu 40% des Raumes entsprechen den Hohlräumen. Einen Teil dieses Volumens nehmen die restlichen vier NH_3 -Moleküle der Gesamtstruktur ein. Dieser Umstand schlägt sich in der relativ geringen Dichte der Verbindung nieder. Sie beträgt 1.679 g cm^{-3} im Vergleich zu 2.34 g cm^{-3} des solvatreien $K_3[AsS_4]$.

Die vier NH_3 -Moleküle konstituieren nun das mehrfach erwähnte zweite Strukturfragment in $\text{K}_3[\text{AsS}_4] \cdot 7\text{NH}_3$.

Sie füllen die Kanäle der ersten Teilstruktur und bilden, über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden, einen eindimensionalen, der vorgegebenen Kanalstruktur angepassten Ausschnitt der Struktur des festen Ammoniaks.

Abb. 8 zeigt einen Ausschnitt dieses Fragments parallel zur c-Achse.

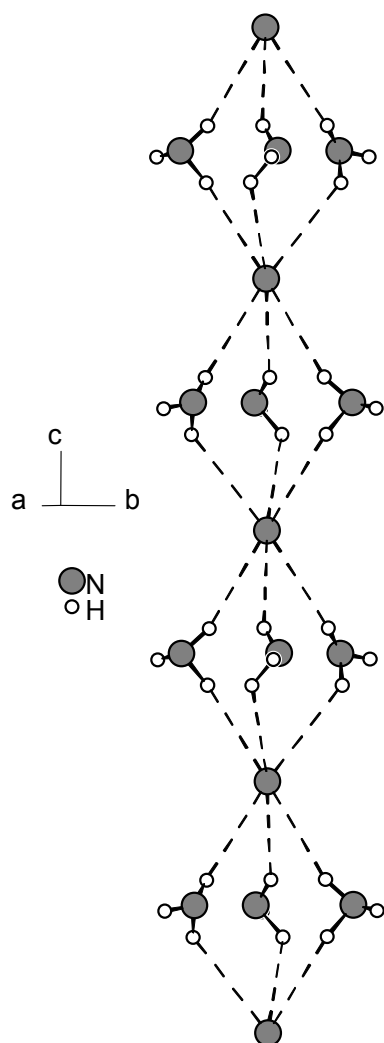


Abb.8: Die zweite Teilstruktur in $\text{K}_3[\text{AsS}_4] \cdot 7\text{NH}_3$.
(Ansicht senkrecht zur c-Achse)

Die Stränge bestehen aus zwei symmetrieunabhängigen NH_3 -Molekülen. Das eine besetzt die Lage 2a in $\text{P}6_3$ und ist somit auf den 6_3 -Achsen in $0,0,z$ positioniert. Diese Achse enthält eine dreizählige Drehachse, so daß die Moleküle durch deren Wirkung auf sich selber abgebildet, jedoch durch die Translationskomponente der 6_3 -Achse um $1/2c$ verschoben werden. Sie liegen demnach auf den Mittelachsen der Kanäle der oben beschriebenen Teilstruktur und sind um eine halbe Gittertranslation in Richtung c voneinander separiert (5.303 \AA).

Das andere unabhängige NH_3 -Molekül besetzt die allgemeine Lage 6c. Durch die Wirkung

der dreizähligen Drehachse werden gleichseitige Dreiecke gebildet, die auf Grund der 6_3 -Achse um 60° gegeneinander verdreht und um $1/2+z$ in Richtung der c-Achse separiert sind. Deren Ebenen werden ober- und unterhalb durch das NH_3 -Molekül auf der speziellen Lage zentriert, welches dadurch in Form eines trigonalen Antiprismas durch sechs NH_3 -Moleküle koordiniert wird (Abb.9).

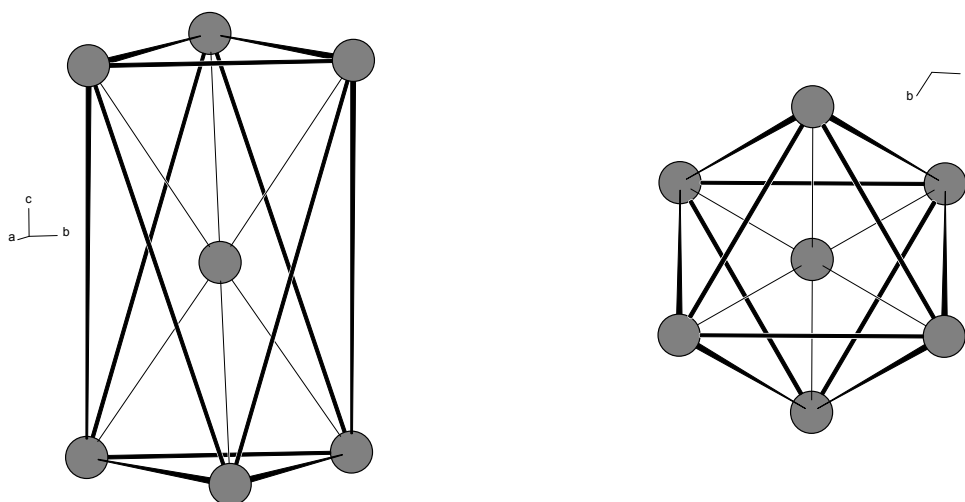


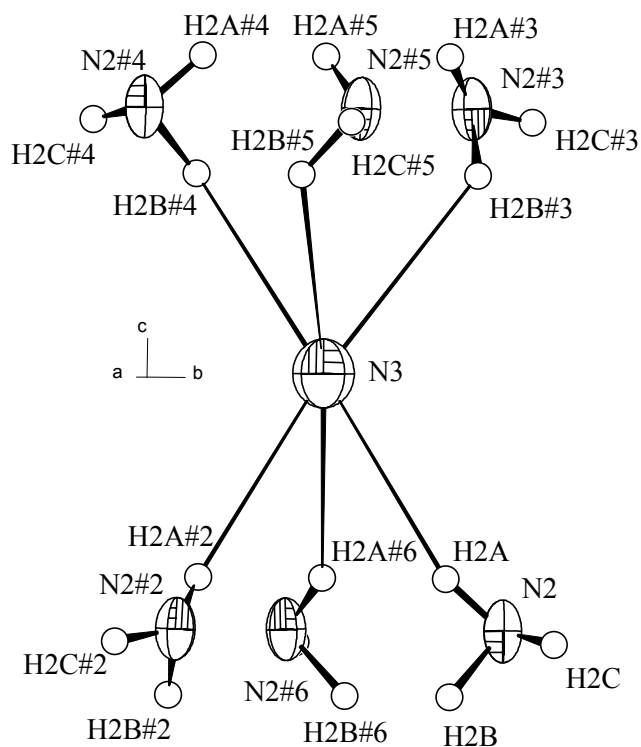
Abb.9: Koordination des N(3) in $\text{K}_3[\text{AsS}_4] \cdot 7\text{NH}_3$. Links in Projektion senkrecht zu $[001]$, rechts entlang $[001]$

Über die Flächen der gleichseitigen Dreiecke miteinander verknüpft, bilden die Antiprismen die ausgedehnten Stränge in Richtung c. Deren Symmetrie wird durch die Stranggruppe $P3(m)1$ beschrieben, welche nur lokal auftritt und als Pseudosymmetrie nicht im Symmetrierüst der Raumgruppe $P6_3$ enthalten ist.

Diese Betrachtung bezieht sich lediglich auf die Topologie des durch die Stickstoffatome gebildeten Gerüsts. Bei Hinzunahme der H-Atome wird die Pseudosymmetrie gebrochen und die kristallographische Symmetrie ausgebildet.

Die Konnektivität innerhalb der Baugruppe wird durch Wasserstoffbrückenbindungen bewirkt, wobei die Rolle der an das N-Atom auf spezieller Lage gebundenen H-Atome nur indirekt ermittelbar ist, da ihre Lagen wegen der Fehlordnung dieses Moleküls nicht bestimmt werden können.

Abb.10 zeigt das System aus Wasserstoffbrücken, die den Zusammenhalt der Ammoniakstränge gewährleisten.

Abb.10: Wasserstoffbrückenbindungen im Ammoniakteilgerüst in $K_3[AsS_4] \cdot 7NH_3$

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome

#2 $-x+y, -x+1, z$ #3 $x-y+1, x+1, z+0.5$ #4 $-x, -y+1, z+0.5$ #5 $y, -x+y, z+0.5$ #6 $-y, x-y+1, z$

Tabelle 4 enthält ausgewählte Abstände und Winkel dieses Fragments, sowie des an dieser Baueinheit nicht beteiligten $NH_3(1)$.

N1 - H1A	0.77(6)	H1A - N1 - H1B	109(6)
N1 - H1B	0.83(8)	H1A - N1 - H1C	112(5)
N1 - H1C	0.74(5)	H1B - N1 - H1C	95(6)
N2 - H2A	0.79(6)	H2A - N2 - H2B	91(5)
N2 - H2B	0.96(8)	H2A - N2 - H2C	130(7)
N2 - H2C	0.67(6)	H2B - N2 - H2C	92(7)
N3 - 3 x H2A	2.54(6)	3 x N2 - 3 x H2A - N3	152(6)
N3 - 3 x H2B	2.62(8)	3 x N2 - 3 x H2B - N3	132(6)
N3 - N2, N2#2, N2#6	3.255(9)		
N3 - N2#3, N2#4, N2#5	3.329(9)		

Tab.4: Abstände (Å) und Winkel (°) im Ammoniakteilgerüst und im $NH_3(1)$

Da die anisotropen Auslenkungsparameter der Stickstoffatome ebenfalls Informationen über die strukturelle Rolle der NH_3 -Moleküle enthalten, sollen sie hier in Form der Hauptachsen ihrer Ellipsoide tabellarisch aufgeführt werden.

	U11	U22	U33
N1	27(1)	27(2)	28(2)
N2	29(2)	26(2)	71(3)
N3	69(2)	69(2)	87(7)

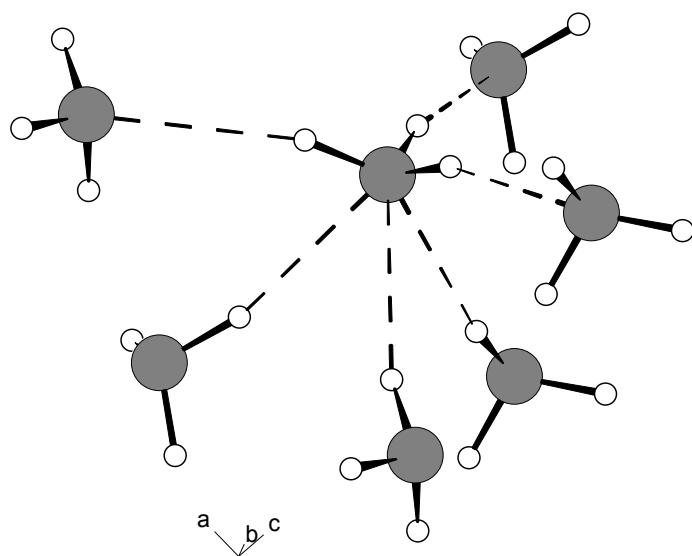
Tab.5: Hauptachsen der Ellipsoide der anisotropen Auslenkungsparameter von N1 bis N3
($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Bei Vergleich der Bindungsparameter fällt auf, daß das am NH_3 -Fragment nicht beteiligte $\text{NH}_3(1)$ unverzerrter ausgebildet ist, als die dieses Teilfragment konstituierenden Ammoniakmoleküle. Die N-H-Abstände streuen nur um 0.09\AA , die H-N-H-Winkel um 17° . Im Vergleich hierzu liegen die N-H-Abstände des $\text{NH}_3(2)$ in einem Intervall von 0.29\AA und die H-N-H-Winkel in einem von 39° .

Desgleichen läßt sich am nahezu isotropen Schwingungsverhalten des $\text{NH}_3(1)$ dessen strukturelle Fixierung ablesen. Es fungiert ausschließlich als zwei K^+ -Ionen nahezu symmetrisch verbrückendes Molekül. Ein Kontakt über Wasserstoffbrückenbindungen zu der NH_3 -Teilstruktur findet nicht statt. Ebenso wenig existieren solche Wechselwirkungen mit den geladenen S-Atomen.

Wie weiter oben schon bemerkt, stellt das vorliegende NH_3 -Teilgerüst einen eindimensionalen, verzerrten Ausschnitt der Struktur des festen Ammoniaks dar.

Diese ist in einer neueren Arbeit mit hoher Präzision bestimmt worden, wobei auch im Gegensatz zu früheren Untersuchungen die Lagen der Wasserstoffatome ermittelt werden konnten ^[20]. In der kubischen Elementarzelle (RG P2_13) des $\text{NH}_3(\text{s})$ befindet sich ein symmetrieunabhängiges NH_3 -Molekül. Dessen Koordination ist in Abb.11 wiedergegeben.

Abb.11: Ausschnitt aus der Struktur des festen NH_3 ^[20]

Jedes NH_3 -Molekül liegt auf einer dreizähligen Achse und ist von sechs weiteren NH_3 umgeben. Dabei beträgt der N-N-Abstand 3.377\AA . Die H-Atome sind in einer Entfernung von 1.01\AA kovalent am Stickstoff gebunden, die Länge der H-Brückenbindung beträgt 2.398\AA . Der Winkel, unter dem diese Bindung gebildet wird (N-H-N) beläuft sich auf 163° .

Der größte Unterschied des hier vorliegenden NH_3 -Teilfragments zur Struktur des reinen $\text{NH}_3(\text{s})$ besteht in der Störung der dreidimensionalen

Ausbildung des H-Brückennetzwerks.

Die strukturelle Rolle des $\text{NH}_3(3)$ ist dabei mit der des im festen NH_3 vorhandenen unabhängigen Moleküls vergleichbar. Wie dieses besetzt es eine Position auf der dreizähligen Drehachse und ist von sechs weiteren NH_3 -Molekülen umgeben. Seine Funktion als Protonendonator in dem Wasserstoffbrückenbindungssystem bleibt jedoch undefiniert. Als konkurrierende Wechselwirkung des lone pairs von $\text{NH}_3(2)$ tritt nämlich die Koordination an K^+ -Ionen auf, welche dazu führt, daß jenes nicht mehr ausschließlich als Protonenakzeptor zur Verfügung steht. Die Orientierung der NH_3 -Moleküle macht deutlich, daß die Ionen-Dipol-Wechselwirkung mit den K^+ -Ionen für die Gesamtstruktur wichtiger ist als die Lewisbasewirkung in einer Wasserstoffbrückenbindung. Diese muß dennoch vorhanden sein, da ein Ammoniakmolekül selbstverständlich nicht als Akzeptor für sechs Protonen in einer H-Brückenbindung fungieren kann. Auf Grund dieser, für das Molekül $\text{NH}_3(3)$ unbefriedigenden Situation, ist es auf seiner Lage orientierungsfehlgeordnet, wodurch die Positionen der H-Atome völlig unbestimmt bleiben.

An der Geometrie der H-Brücken kann ebenfalls das Bestreben des $\text{NH}_3(3)$ abgelesen werden, als Protonendonator wirksam zu sein. An der Ausbildung des Wasserstoffbrückenbindungsgerüsts sind auf Seiten des $\text{NH}_3(2)$ die Atome H2A und H2B beteiligt. Deren Abstände zu N(3) sind mit 2.54 und 2.62\AA signifikant länger als die H-Brücken im festen Ammoniak (2.398\AA). Zudem sind die Winkel unter denen diese Brücken ausgebildet werden, spitzer als im $\text{NH}_3(\text{s})$ (152 bzw. 132° im Vergleich zu 163°), was ebenfalls als Hinweis für das Bestreben des lone pairs an $\text{NH}_3(2)$ gewertet werden kann, Akzeptorwirkung auf die Protonen an N(3) zu entfalten. Durch diesen spitzen Winkel bedingt rücken die Stickstoffatome in dem Wasserstoffbrückenbindungsverband näher zueinander, als im festen Ammoniak (3.255 bzw. 3.329\AA im Vergleich zu 3.377\AA).

Auffällig ist die bezüglich der Abstände und Winkel divergierende Wechselwirkung der an den H-Brücken beteiligten Atomen H2A und H2B mit N(3). H2B koordiniert an N(3) in negativer c-Richtung über einen längeren Abstand und einen spitzeren Winkel als H2A, welches seine Donorwirkung in positiver c-Richtung ausübt. Dies kann womöglich als Zeichen dafür gewertet werden, daß die H-Atome an N(3) sich im zeitlichen Mittel öfter in diese Richtung orientieren, d.h. umgekehrt, daß die Akzeptorfunktion von N(3) in Bezug auf H2A stärker erfolgt als auf H2B.

Als weiterer Hinweis darauf, daß die $\text{NH}_3(2)$ -Moleküle innerhalb eines Strangs versuchen, ihre Lewisbasewirkung auf die Protonen des N(3) auszuüben, kann die Form der anisotropen Temperaturfaktoren der N(2)-Atome betrachtet werden. Die Auslenkung erfolgt parallel zur c-Richtung ca. dreimal stärker, als senkrecht zu dieser (Tab.5). Durch dieses dynamische Verhalten wird ebenfalls der Versuch des $\text{NH}_3(2)$ deutlich, als Protonenakzeptor in einer H-Brückenbindung mit dem $\text{NH}_3(3)$ zu fungieren.

Das Atom H2C trägt zum Wasserstoffbrückenbindungsgerüst innerhalb des NH_3 -Strangs nichts bei. Die Abstände zu N(3) liegen mit 3.64 bzw. 3.76 Å weit außerhalb des Abstandsbereichs für N-H-N-Wasserstoffbrückenbindungen. Seine Unwirksamkeit bezüglich der Konnektivität des Fragments zeigt sich auch an dem kurzen Abstand von 0.67 Å zu N(2), was für eine größere Fixierung an dieses Atom spricht.

Die Ammoniakmoleküle $\text{NH}_3(2)$ sind in der von ihnen aufgespannten Ebene 3.379 Å voneinander separiert. Dieser Abstand ist nur geringfügig länger als der N-N-Abstand im festen NH_3 . Dennoch sind zwischen ihnen keine Wasserstoffbrückenbindungen wirksam, die Annäherung stellt also einen reinen Packungseffekt dar.

Wie oben bereits erwähnt, werden die K^+ -Ionen des ersten Teilgerüsts durch sie koordiniert. Dabei kommen jene nahezu exakt in der durch die Stickstoffatome definierte Dreiecksebene zu liegen. Die Abweichung von der Koplanarität beträgt lediglich 3.35° .

Abb.12 stellt die K^+ -Umgebung eines NH_3 -Strangs in zwei Projektionen dar.

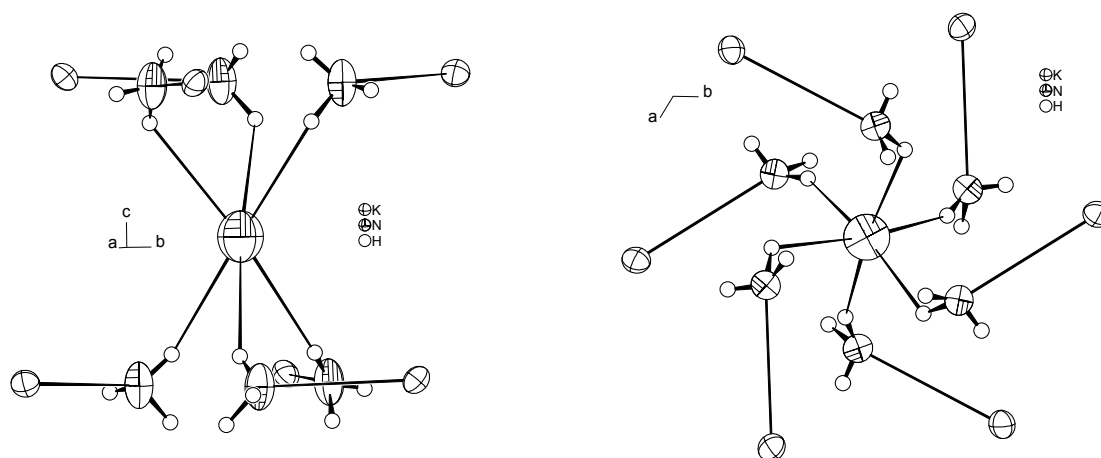


Abb.12: Koordinative Umgebung eines NH_3 -Strangs durch K^+ -Ionen in Projektion senkrecht zur c-Achse (links) und senkrecht auf die a,b-Ebene (rechts)

Über diese Ionen-Dipol-Kontakte werden die beiden Teilfragmente miteinander verknüpft und konstituieren so die Gesamtstruktur.

In Abb.13 wird ein Ausschnitt dieser in Projektion auf die ab-Ebene dargestellt.

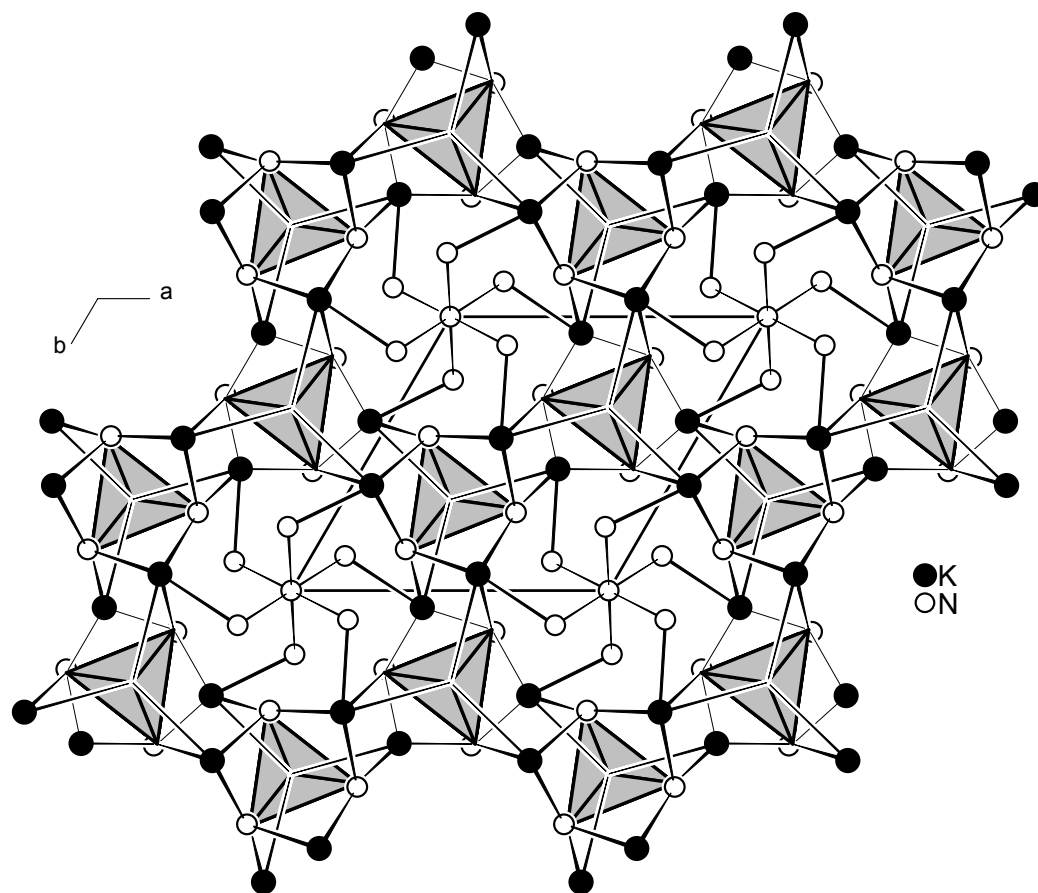


Abb.13: Projektion eines Ausschnitts der Gesamtstruktur von $K_3[AsS_4] \cdot 7NH_3$ auf die ab-Ebene

Die Besonderheit der vorliegenden Struktur besteht darin, daß ein Teil der Ammoniakmoleküle räumlich eigenständige, eindimensionale Fragmente bilden, welche in den tunnelförmigen Kavitäten eines offenporigen Netzwerks eingebettet sind.

Offenporige Gerüststrukturen, deren Hohlräume mit nicht dem Grundgerüst angehörenden Teilchen besetzt sind, sind vor allem aus der Alumosilicat- (Zeolithe, Ultramarine) und der Phosphatchemie bekannt.

Eine andere Klasse von Verbindungen, in denen die Vernetzung zu einer dreidimensionalen Struktur nicht lückenlos erfolgt, sondern Hohlräume gebildet werden, stellen die Clathrate

dar. Aus Analogiegründen sind hier vor allem die Clathrathydrate zu nennen, deren Grundgerüste aus Wassermolekülen bestehen, welche über H-Brücken zu dreidimensionalen Netzwerken verbunden sind. Während des Kristallisationsprozesses, der bei höheren Drücken und tieferen Temperaturen stattfindet, induzieren Teilchen, die sich vorher in Lösung befanden, die Bildung von Hohlräumen, in denen sie sich, mit dem Grundgerüst i.a. schwach verbunden, aufhalten.

Die hier vorgestellte Verbindung läßt sich weder in die Klasse der zeolithähnlichen noch in die der Clathratverbindungen einordnen. Sie besitzt jedoch Merkmale, die in diesen beiden verwirklicht sind.

In natürlich vorkommenden Zeolithen befindet sich Wasser in den Poren des Alumosilikatgerüsts. Wegen der großen Stabilität des Grundgerüsts kann das Wasser bei höheren Temperaturen reversibel entfernt werden, ohne das jenes in sich zusammenbricht und so zerstört wird. Die Solvensmoleküle tragen also nicht zur Stabilisierung des offenporigen Bauverbands bei.

In der hier beschriebenen Struktur enthalten die Kanäle des Teilfragments mit der Stöchiometrie $K_3AsS_4 \cdot 3NH_3$ ebenfalls Solvensmoleküle. Im Gegensatz zu den Zeolithen sind diese jedoch mit für die Stabilität des Kristallverbands verantwortlich. Sie sind fest mit dem Netzwerk verbunden und tragen von innen her für die Aufrechterhaltung des sie umgebenden Gerüsts bei. Im Vergleich zu den Zeolithen, deren Gerüste durch starke kovalente Bindungen zusammengehalten werden, bestehen die attraktiven Kräfte hier v.a. aus Ionen-Ionen- und Ionen-Dipol-Wechselwirkungen. Die kanalbildende Teilstruktur ist also salzartig aufgebaut. Salzartige Verbindungen streben in ihren Kristallstrukturen nach möglichst hoher Packungsdichte der Teilchen. Wird das Ammoniakteilgerüst durch Temperaturerhöhung abgebaut, fällt die von innen wirksame Stabilisierung durch Ionen-Dipol-Wechselwirkung des K^+ mit $NH_3(2)$ weg. Aufgrund der nun zu geringen Packungsdichte des zurückbleibenden ionischen Netzwerks, wird dieses instabil und bricht in sich zusammen.

In kristallwasserhaltigen Salzen umgeben die Solvensmoleküle die jeweils vorhandenen Ionen. Eine räumliche Absonderung zu einem eigenständigen Wasserstoffbrückenbindungsverband ist in solchen Verbindungen bisher nicht beobachtet worden. Wie oben schon erwähnt, sind solche Netzwerke jedoch in Clathrathydraten verwirklicht. In den Lücken dieser können sich neutrale Atome oder Moleküle (Edelgase, Halogene, Kohlenwasserstoffe) befinden, welche mit dem sie umgebenden Wassergerüst nur sehr schwach wechselwirken. In diesen Fällen handelt es sich also v.a. um eine Modifizierung der Struktur des festen Wassers durch Fremtteilchen. Es können jedoch auch Teilchen eingebaut werden, die mit den umgebenden Wassermolekülen über H-Brücken oder andere polare Kräfte attraktiv wechselwirken. Hier handelt es sich beispielsweise um Ammoniumfluoride oder -hydroxide, die die Hohlräume besetzen und mit dem Gerüst aus Wassermolekülen verbunden sind ^[3].

Die Gemeinsamkeit der hier vorgestellten Verbindung mit den Clathrathydraten liegt in der strukturellen Eigenständigkeit eines Teils der Solvensmoleküle. Im Gegensatz zu diesen erfolgt die Vernetzung jedoch nicht dreidimensional, sondern bleibt auf eine

Dimension beschränkt. Außerdem hinterbleiben in diesen Aggregaten keine Lücken, in denen sich Teilchen aufhalten könnten, welche von innen her stabilisierend wirken. Eine Stabilisierung der Stränge findet, wie oben beschrieben, durch von außen wirksame Ionen-Dipol-Wechselwirkung mit den sie umgebenden K^+ -Ionen statt.

Ein echtes Ammoniakclathrat ist im $Ba_3[SbSe_3]_2 \cdot 28NH_3$ verwirklicht, in dem NH_3 -Moleküle tatsächlich einen dreidimensionalen Verband bilden, in dessen Hohlräumen sich Moleküle der Zusammensetzung $[Ba_3(SbSe_3)_2 \cdot 12NH_3]$ befinden ^[21].

3.2.2 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AsSe}_4]$

Darstellung

Ein Schenkel eines U-Rohres wurde mit 11 mg Li (1.6 mmol) und 128 mg As (1.7 mmol) beschickt, während in den anderen 134 mg Se (1.7 mmol) eingefüllt wurden. Ungefähr 20 ml NH_3 wurden bei 77 K in das Reaktionsgefäß einkondensiert. Die Reaktion fand dann in einem Tiefkühlschrank bei 233 K statt. Im Verlauf von zwei Wochen wuchsen gelbe nadelförmige Kristalle auf der die beiden Schenkel separierenden Glasfilterplatte. Ein Exemplar wurde mit Hilfe der Tieftemperaturmethode (Kap.2) auf einen Goniometerkopf fixiert und auf dem IPDS vermessen.

Röntgenographische Charakterisierung

Mit der Routine "Index" des Stoe Softwarepakets konnten die im Orientingsmodus erfaßten Reflexe mit einer kubisch innenzentrierten Elementarzelle indiziert werden. Nach Aufnahme eines Intensitätsdatensatzes wurden die Reflexe mit dieser Zelle integriert.

Die integrale Auslöschungsbedingung $h + k + l = 2n$ bestätigte, daß es sich bei dem Bravaisstyp der Struktur um ein innenzentriertes Gitter handelt. Serielle und zonale Auslöschungen führten zu einer Auswahl von sechs möglichen Raumgruppen ($\text{Im } \bar{3}m$, $\text{I } \bar{4}3m$, $\text{I } \bar{4}32$, $\text{Im } \bar{3}$, $\text{I } 2_13$ und $\text{I } 23$). Die Struktur ließ sich in der azentrischen Raumgruppe $\text{I } \bar{4}3m$ erfolgreich lösen und die schwereren Atome (As, Se) isotrop verfeinern. In wiederholten Differenzfouriersynthesen wurde jeweils ein Stickstoff- und ein Lithiumatom aufgefunden und ihre Lagen isotrop verfeinert. Nach Verfeinerung der anisotropen Auslenkungsparameter hoben sich die an dem Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatome in der Differenzfouriersynthese ab. Sie wurden isotrop verfeinert und ihre Abstände untereinander und zum Stickstoffatom auf gleiche Werte restringiert.

Tabelle 6 enthält die Angaben zur Strukturbestimmung.

Anzahl der Frames	212
ϕ -Inkrement ($^{\circ}$)	1.7
Belichtungszeit (min)/Frame	7
Kristallgröße (mm)	0.02 x 0.02 x 0.06
Meßtemperatur (K)	123
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$I\bar{4}3m$ (Nr. 217)
a (\AA)	10.5038(8)
Volumen (\AA^3)	1158.9(3)
Z	2
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	615.9
ρ_c ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.765
F (000)	596
$\mu(\text{MoK}\alpha)(\text{mm}^{-1})$	7.753
θ -Bereich ($^{\circ}$)	2.74 - 25.67
Gesamtzahl der Reflexe	7614
Zahl der unabhängigen Reflexe (R_{int})	232 (0.1132)
Zahl der Parameter, restraints	20, 1
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0126
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0329
R_1 (alle Daten)	0.0126
wR_2 (alle Daten)	0.0329
GooF	1.021
Restelektronendichte ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	0.212/-0.205

Tab.6: Kristallographische Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AsSe}_4]$

Strukturbeschreibung

Das Lithiumkation wird gemäß dem HSAB-Prinzip ^[22] als hartes Kation klassifiziert. In dieser Struktur konkurrieren die zwei Lewisbasen NH_3 -Moleküle und $[\text{AsSe}_4]^{3-}$ -Anionen um die Koordinationsstellen am Li^+ . Da NH_3 die härtere Base darstellt, findet eine Wechselwirkung des Li^+ -Kations ausschließlich mit den Ammoniakmolekülen statt.

In der Elementarzelle existiert ein symmetrieunabhängiges Lithiumkation. Es besetzt die Lage 6b mit der Symmetrie $\bar{4}2m$. Umgeben wird es von vier NH_3 -Molekülen, welche aus einem auf der Lage 24g (Spiegelebenen senkrecht auf $[110]$) positionierten Ammoniakmolekül generiert werden. Das resultierende Koordinationspolyeder stellt ein gemäß der Lagesymmetrie des Li^+ -Kations schwach verzerrtes Tetraeder mit D_{2d} -Symmetrie dar.

Dieser Tetramminlithiumkomplex ist das Kation des expandierten Metalls $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^{[23]}$ und wurde bereits in mehreren Untersuchungen als Gegenion von Zintl-anionen und Polyphosphiden, die aus Umsetzungen in flüssigem Ammoniak erhalten wurden, charakterisiert ^[24, 25, 26].

Abb.14 zeigt den in dieser Struktur vorliegenden Tetraamminlithiumkomplex.

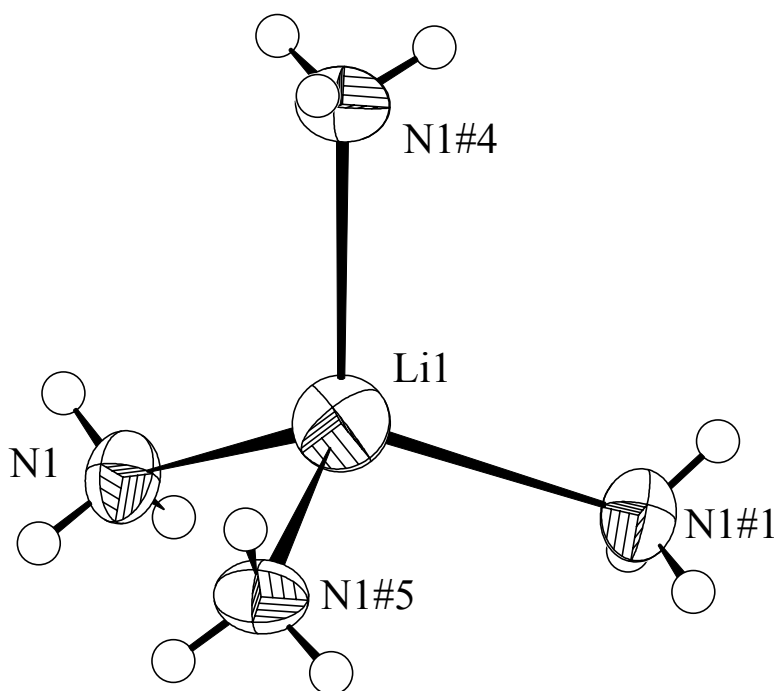


Abb.14: ORTEP-Plot des Tetraamminlithiumkations.
(Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome
#1 $-x, -y, z$ #4 $-x, y, -z-1$ #5 $x, -y, -z-1$

In Tab.7 sind die Abstände und Winkel des Kations zusammengefaßt

Li1 - 4x N1	2.090(3)
N1 - Li1 - N1#1	106.5(2)
N1#4 - Li1 - N1#5	106.5(2)
N1 - Li1 - N1#4	111.0(1)
N1 - Li1 - N1#5	111.0(1)
N1#1 - Li1 - N1#4	111.0(1)
N1#1 - Li1 - N1#5	111.0(1)

Tab.7: Abstände (Å) und Winkel (°) des Tetramminlithiumkations in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{AsSe}_4]$

$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ ist isoelektronisch und isoster zum Tetraammoniumkation $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$. Wie dieses stellt es ein voluminöses, nicht koordinierendes Kation dar und ist geeignet, große Anionen in einer Kristallstruktur wirkungsvoll voneinander zu separieren und mit ihnen stabile Packungen zu bilden.

Der homoleptische Tetraamminlithiumkomplex bildet sich in flüssigem NH_3 immer dann als Oxidationsprodukt des Lithiums, wenn die elektronischen Eigenschaften des jeweils vorliegenden Anions in Form der Ladungskonzentration an den einzelnen Atomen es nicht nötig machen, daß das Lithium seine Präferenz für die harte Lewisbase NH_3 teilweise aufgeben muß. Daß dieser Fall eintreten kann, wird in Kap.3.3.1 gezeigt werden.

Das As-Atom des $[\text{AsSe}_4]^{3-}$ -Anions liegt auf der speziellen Lage 2a mit der Symmetrie $\bar{4}3m$. Das Anion besitzt demzufolge ideale Tetraedersymmetrie.

Nach Pauling ^[27] beträgt die Summe der kovalenten Einfachbindungsradien von As und Se 2.38 Å und die der Doppelbindungsradien 2.18 Å. Der hier vorliegende As-Se-Abstand beträgt 2.3265(5)Å. Es ist also wie beim $[\text{AsS}_4]^{3-}$ eine, wenn auch geringfügige Verkürzung der Arsen-Chalkogen-Bindung zu beobachten, so daß von einem Doppelbindungsanteil ausgegangen werden muß. Als Folge davon ist die Ladung des Anions nicht ausschließlich an den Se-Atomen konzentriert, sondern ist zu einem gewissen Grad über das gesamte Molekül verteilt.

In Abb.15 ist das hier vorliegende $[\text{AsSe}_4]^{3-}$ -Anion dargestellt.

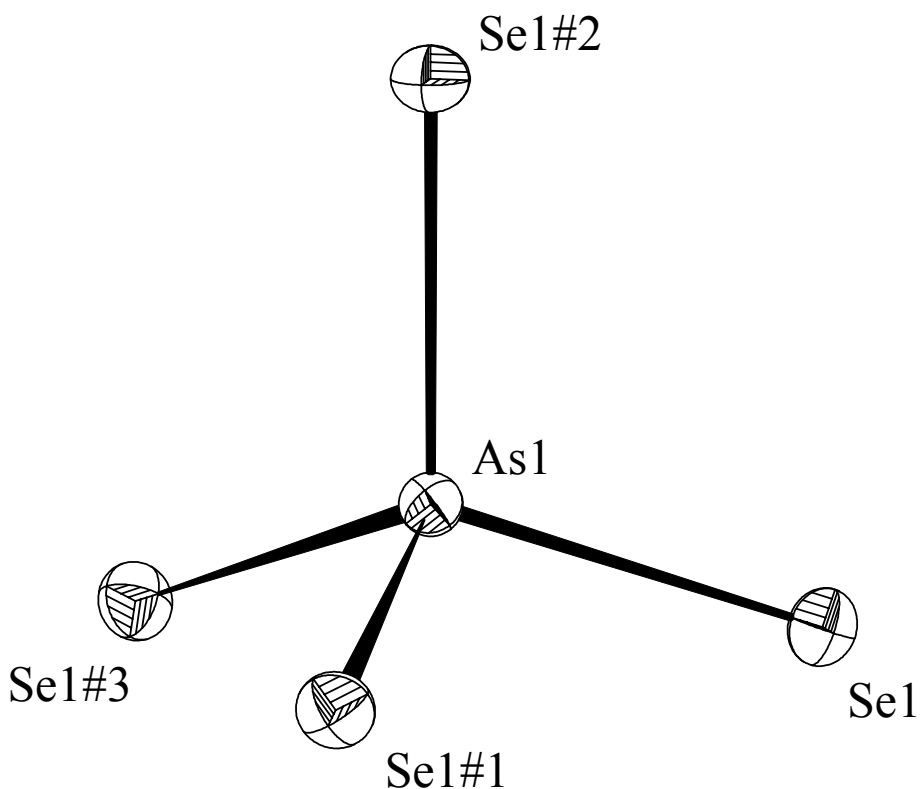


Abb.15: ORTEP-Plot des Tetratelluroarsenat(V)-Anions.
(Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome
#1 $-x, -y, z$ #2 $-x, y, -z$ #3 $x, -y, -z$

Die Rolle des Ammoniaks besteht in dieser Verbindung ausschließlich in der Koordination der Lithiumkationen. Es liegen keine isolierten oder über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpften Ammoniakmoleküle vor. Die aus der ionischen Wechselwirkung der Tetramminlithiumkationen und der Tetratelluroarsenatanionen resultierende Struktur kann daher als quasibinärer A_3B -Typ beschrieben werden.

Von den ungefähr ein Dutzend bis jetzt strukturell charakterisierten solvensfreien Tetrachalkogenoarsenaten- und antimonaten kristallisiert die überwiegende Zahl in zwei unterschiedlichen Strukturtypen: dem orthorhombischen $(NH_4)_3[AsS_4]$ -Typ (Raumgruppe $Pnma$)^[28], sowie dem $(NH_4)_3[SbS_4]$ -Typ mit kubischer Symmetrie^[29].

$[Li(NH_3)_4]_3[AsSe_4]$ kristallisiert im $(NH_4)_3[SbS_4]$ -Typ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur wird durch die Packung von tetraedrischen Kationen und Anionen gebildet, wobei sämtliche Tetraeder die gleiche Orientierung besitzen. Sie sind mit ihren Spitzen parallel $[-1-1-1]$ ausgerichtet.

Abb.16 zeigt die Elementarzelle der Struktur entgegen dieser Richtung in Polyederdarstellung, Abb.17 gibt den Inhalt der Elementarzelle entlang einer Gitterkonstanten in perspektivischer Ansicht wieder.

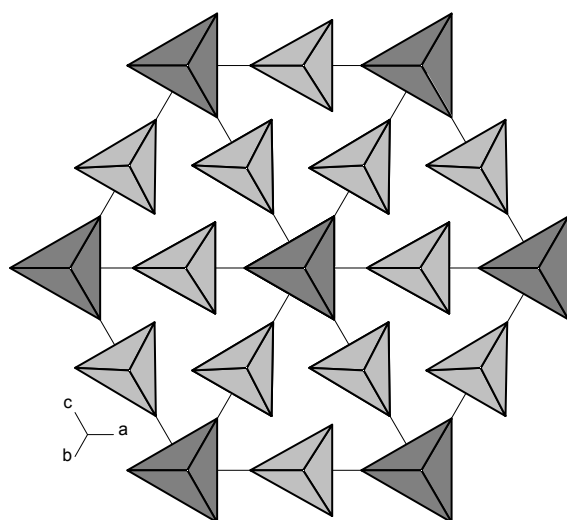


Abb.16: Elementarzelle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AsSe}_4]$ in Richtung $[111]$
 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]$ -Tetraeder hellgrau, $[\text{AsSe}_4]$ -Tetraeder dunkelgrau)

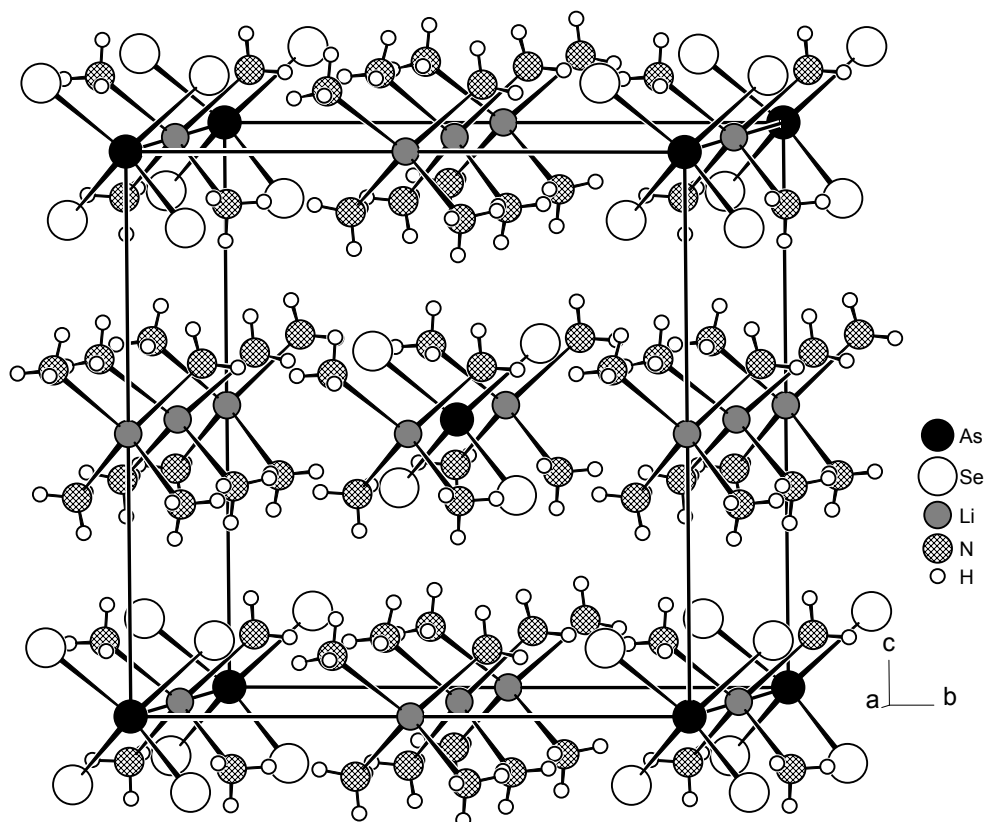


Abb.17: Elementarzelle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AsSe}_4]$ in Richtung einer Gitterkonstanten

Die Anionen werden in dieser Struktur durch sechs $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Kationen im Abstand der halben Gitterkonstante koordiniert. Zwölf weitere Kationen umgeben es entlang der Flächendiagonalen, so daß eine sechs plus zwölf Koordination für die Anionen resultiert. Entsprechend sind die Kationen von zwei plus vier $[\text{AsSe}_4]^{3-}$ -Anionen umgeben.

Betrachtet man die Koordination der Kationen durch die geladenen Se-Atome der komplexen Anionen, so ergibt sich für jene eine Umgebung aus vier näheren Se-Atomen ($d(\text{Li}-\text{Se}) = 4.346 \text{ \AA}$), die aus den beiden nächsten $[\text{AsSe}_4]^{3-}$ -Anionen stammen, sowie aus vier weiteren, welche den Anionen der zweiten Koordinationssphäre angehören ($d(\text{Li} - \text{Se}) = 5.689 \text{ \AA}$). Da die Se-Atome die Hauptladungsträger der Anionen darstellen, kann für die Kationen deshalb auch eine vier plus vier-Koordination formuliert werden.

Abb.18 stellt diese Koordination dar, wobei es sich hier nur um eine topologische Betrachtungsweise handelt, da die Li^+-Se^- -Abstände zu groß sind, um ihnen koordinativen Charakter zuzusprechen.

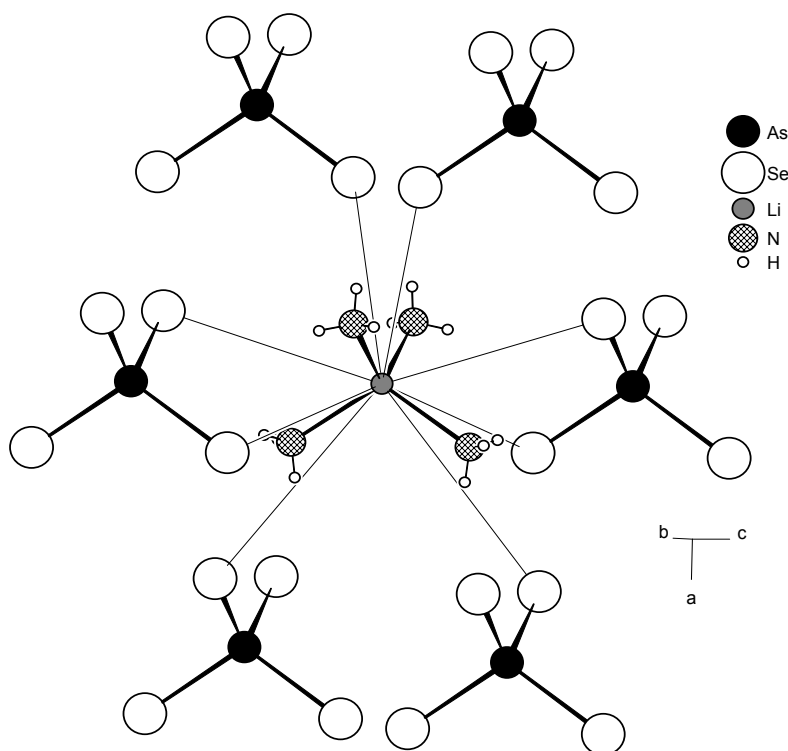


Abb.18: Umgebung eines $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ durch $[\text{AsSe}_4]^{3-}$ -Anionen

$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AsSe}_4]$ ist das erste Tetraselenoarsenat(V), welches im $(\text{NH}_4)_3[\text{SbS}_4]$ -Typ kristallisiert. Die zwei anderen bis jetzt charakterisierten solvensfreien Verbindungen $\text{Rb}_3[\text{AsSe}_4]$ und $\text{Cs}_3[\text{AsSe}_4]$ kristallisieren im $(\text{NH}_4)_3[\text{AsS}_4]$ -Typ ^[28].

In diesem existieren zwei symmetrieunabhängige Kationen, welche von fünf bzw. sieben Chalkogenatomen koordiniert werden. Die Anionen sind in unregelmäßiger Weise von acht Kationen umgeben.

In ihrer Diskussion hinsichtlich der Verwirklichung der verschiedenen Strukturtypen bei den Alkalichalkogenoarsenaten führen Wachhold und Sheldrick ein Größenkriterium an und vergleichen dabei ihre Verbindungen mit der Phase $\text{Na}_3[\text{SbSe}_4]$ ^[31]. Dieses kristallisiert im $(\text{NH}_4)_3[\text{SbS}_4]$ -Typ, in dem, wie oben gezeigt, nur vier Chalkogenatome das Kation in erster Koordinationssphäre umgeben. Nach der Argumentation der Autoren wird die Ausbildung des einen oder anderen Strukturtyps deshalb vom Radienverhältnis Kation/Anion bestimmt: Die größeren Ionen Rb^+ und Cs^+ bevorzugen die Struktur mit der größeren Anzahl nächster Nachbarn, also den $(\text{NH}_4)_3[\text{AsS}_4]$ -Typ, während das kleinere Na^+ nur vier nächste Nachbarn wirkungsvoll koordinieren kann und deshalb den $(\text{NH}_4)_3[\text{SbS}_4]$ -Typ bevorzugt.

Dieses Größenargument kann jedoch, wie die hier beschriebene Struktur zeigt, nicht der einzige Grund für die Bevorzugung des einen oder anderen Strukturtyps sein. Der Wirkungsradius des Cs^+ beträgt bei sechsfacher Koordination 1.67 \AA ^[18]. Da das vom Tetramminlithiumkomplex gebildete Tetraeder einen isometrischen Körper darstellt, kann der Abstand Li^+ - Schwerpunkt des von den drei H-Atomen aufgespannten Dreiecks (ca. 2.4 \AA) als Wirkungsradius dieser Baueinheit aufgefaßt werden. Bei dieser Betrachtungsweise übersteigt dieser Radius den des Cs^+ also um rund 0.7 \AA . Diese Raumforderung müßte der Argumentation von Wachhold und Sheldrick folgend zur Ausbildung des $(\text{NH}_4)_3[\text{AsS}_4]$ -Typs führen. Da dies nicht der Fall ist, muß noch ein anderer Grund für die Verwirklichung des einen oder anderen Strukturtyps eine Rolle spielen.

Dieser ist wahrscheinlich in den elektronischen Eigenschaften der beteiligten Kationen zu finden.

Es ist davon auszugehen, daß die Wechselwirkung der Teilchen in der hier beschriebenen Verbindung rein elektrostatischer Natur ist. Es bildet sich als Folge davon der Strukturtyp aus, in welchem die Ionen am regelmäßigsten gepackt sind, was in der höhersymmetrischen Raumgruppe besser verwirklicht wird als in dem niedriger symmetrischen $(\text{NH}_4)_3[\text{AsS}_4]$ -Typ. Im Gegensatz zum "harten", nicht koordinierenden $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Kation stellen Rb^+ und Cs^+ gemäß dem HSAB-Prinzip weiche, polarisierbare Metallkationen dar, welche mit den Se^- -Anionen in koordinative Wechselwirkung treten können. Deshalb favorisieren diese Kationen den Strukturtyp, der die größtmögliche Anzahl direkter Kation-Chalkogenidanionen-Kontakte gewährleistet.

Na^+ ist nach der Pearsonschen Klassifizierung ebenfalls als hartes Kation einzustufen. Es ist also davon auszugehen, daß auch im $\text{Na}_3[\text{SbSe}_4]$ ionische Wechselwirkungen überwiegen, die aus den oben genannten Gründen zur Ausbildung des $(\text{NH}_4)_3[\text{SbS}_4]$ -Typs führen.

3.3 Trichalkogenoarsenate

3.3.1 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3] \cdot \text{NH}_3$

Darstellung

Es wurde eine Mischung aus 2.968 g As (39.6 mmol) und 0.569 g Se (7.2 mmol) in einer verschlossenen Duranglasampulle unter Argonatmosphäre bei 500°C aufgeschmolzen, zwei Tage bei dieser Temperatur getempert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Regulus mit der nominellen Zusammensetzung "As₁₁Se₄" wurde zerkleinert und ein Teil (0.9723 g \approx 1 mmol) in ein ausgeheiztes Schlenkgefäß überführt. Hierzu wurden 2 mg (0.36 mmol) Li gegeben und ca. 20 ml NH₃ bei 77 K aufkondensiert. (Die Motivation für diese Vorgehensweise wird im Kap. 5.2 erläutert). Der Reaktionsansatz wurde daraufhin bei 238 K im Tiefkühlschrank gelagert.

Im Laufe mehrerer Wochen wuchsen in der Lösung bernsteinfarbene, unregelmäßig geformte Kristalle, von denen ein Exemplar für eine Messung auf dem IPDS verwendet wurde.

Röntgenographische Charakterisierung

Die im Orientierungsmodus aufgenommenen Reflexe konnten anhand einer monoklinen Elementarzelle indiziert werden. Nach Integration und Datenreduktion des Intensitätsdatensatzes wiesen die Auslöschungsbedingungen eindeutig auf die Raumgruppe P2₁/c hin. In dieser gelang die Lösung der Kristallstruktur, wobei die Lagen eines As- und dreier Se-Atome in der asymmetrischen Einheit ermittelt wurden. Nach isotroper Verfeinerung ihrer Lagen hoben sich elf Elektronendichtemaxima in der Differenzfouriersynthese ab, welche isotrop als N-Atome verfeinert werden konnten. Die Li-Atome konnten in der darauffolgenden Differenzfouriersynthese anhand ihres Abstands zu den jeweiligen N-Atomen (ca. 2 Å) lokalisiert werden. Nach deren Lageverfeinerung wurde der Datensatz einer empirischen Absorptionskorrektur unterworfen.

Nach der anisotropen Verfeinerung des Modells konnten die Lagen aller an den Stickstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome der Differenzfouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert werden.

In Tab.8 sind die kristallographischen Daten der Strukturlösung zusammengefaßt.

Anzahl der Frames	179
ϕ -Inkrement ($^{\circ}$)	1.0
Belichtungszeit (min)/Frame	20
Kristallgröße (mm)	ca. 3 x 0.2
Meßtemperatur (K)	123
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (14)
a (Å)	10.8746(6)
b (Å)	11.2977(5)
c (Å)	17.352(1)
β ($^{\circ}$)	101.949(7)
Volumen (Å ³)	2085.7(3)
Z	4
M (g·mol ⁻¹)	519.99
ρ (g·cm ⁻³)	1.656
F (000)	1016
μ (MoK $_{\alpha}$) (mm ⁻¹)	6.864
θ -Bereich ($^{\circ}$)	1.91 - 25.91
Gesamtzahl der Reflexe	14352
Zahl der unabhängigen Reflexe (R _{int})	4021 (0.0513)
Zahl der Parameter	295
R ₁ (I > 2 σ (I))	0.023
wR ₂ (I > 2 σ (I))	0.0462
R ₁ (alle Daten)	0.0354
wR ₂ (alle Daten)	0.0479
GooF	0.871
Restelektronendichte (eÅ ⁻³)	0.685/-0.462

Tab.8: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von [Li(NH₃)₄]₂[Li(NH₃)₂AsSe₃] \cdot NH₃

Strukturbeschreibung

Die anionische Baueinheit dieser Verbindung besteht aus einem pyramidalen $[\text{AsSe}_3]^{3-}$ -Ion, welches an ein $\text{Li}(\text{NH}_3)_2^+$ -Fragment koordiniert ist.

Abb. 19 stellt den ORTEP-Plot dieses zweifach negativ geladenen Komplexanions dar.

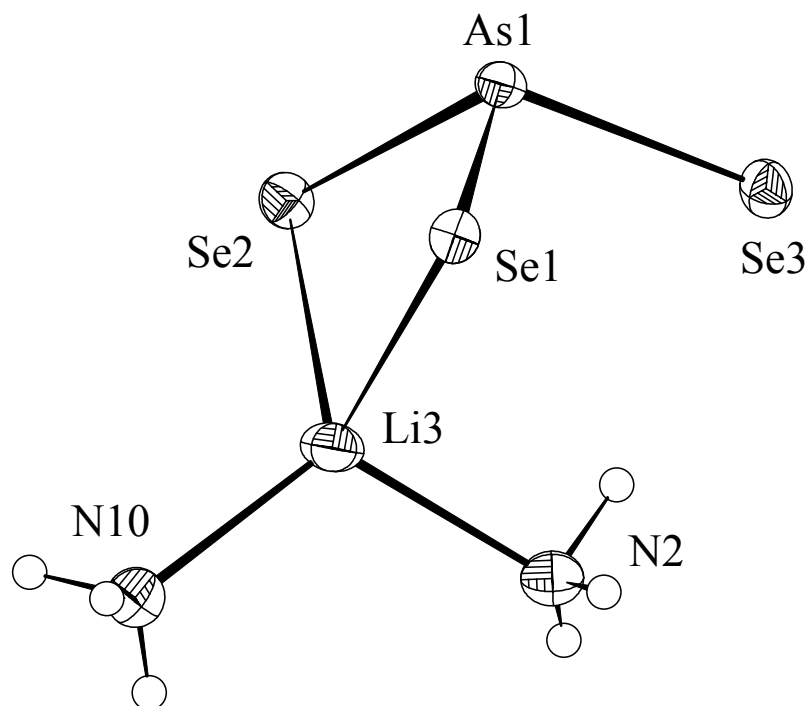


Abb.19: ORTEP-Plot des $[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3]^{2-}$ -Anions
(Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Tab.9 faßt die Abstände und Winkel des Anions zusammen.

As1 - Se1	2.4077(4)	Se1 - As1 - Se2	105.25(2)
As1 - Se2	2.4023(4)	Se1 - As1 - Se3	102.97(2)
As1 - Se3	2.3859(4)	Se2 - As1 - Se3	105.64(2)
Li3 - Se1	2.618(5)	Se1 - Li3 - Se2	91.8(2)
Li3 - Se2	2.625(5)	N2 - Li3 - N10	113.3(3)
Li3 - N10	2.010(6)	N2 - Li3 - Se1	119.0(2)
Li3 - N2	2.052(6)	N2 - Li3 - Se2	119.8(3)
		N10 - Li3 - Se1	98.2(2)
		N10 - Li3 - Se2	111.2(2)

Tab.9: Abstände (Å) und Winkel (°) des $[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3]^{2-}$ -Anions

Die Geometrie der $[\text{AsSe}_3]^{3-}$ -Untereinheit ist vergleichbar mit der in anderen Phasen, die dieses Anion enthalten. Wie dort liegen auch hier die Bindungswinkel etwas unterhalb des idealen Tetraederwinkels (s. Tab.9). Dies läßt sich entweder nach dem VSEPR-Prinzip als Zeichen des größeren Platzbedarfs des lone pairs am As deuten oder als Folge der im Vergleich zum Vorliegen reiner sp^3 -Hybridorbitale größeren p-Orbitalbeteiligung des As bei der Ausbildung der Bindung zum Se.

In den bisher bekannten Verbindungen liegt das Triselenoarsenat(III) zumeist als die vorhandenen Metallkationen hochkoordinierendes Anion vor. Die resultierenden Strukturen stellen als Folge dessen dicht gepackte Anordnungen dar.

In der hier vorliegenden Verbindung konkurrieren, wie schon im $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AsSe}_4]$, NH_3 -Moleküle mit den geladenen Se-Atomen des Anions um die Koordinationsstellen am Li^+ . Ein $[\text{AsSe}_3]^{3-}$ -Anion kann seine hohe Ladung, die an den Se-Atomen konzentriert ist, jedoch nicht wie ein $[\text{AsSe}_4]^{3-}$ durch partielle As-Se-Rückbindung intern zum Teil abbauen, sondern ist auf die Wechselwirkung mit externen Elektronenakzeptoren angewiesen. Aus diesem Grund gibt eines der drei pro Formeleinheit vorhandenen Li^+ -Ionen seine Präferenz für die harte Lewisbase NH_3 teilweise auf: Es wird durch zwei Se-Atome des Molekülanions, sowie durch zwei NH_3 -Moleküle in Form eines verzerrten Tetraeders koordiniert. Dabei sind die Li-Se-Abstände von 2.618 bzw. 2.6225 Å vergleichbar mit denen im Li_2Se (2.60 Å) ^[32].

Die Wechselwirkung mit den Se-Atomen erfolgt dabei unterhalb der von ihnen zusammen mit dem dritten, nichtkoordinierenden Se-Atom aufgespannten Pyramidenbasisfläche. Auf diese Weise kann das Li^+ -Ion seine bevorzugte tetraedrische Konfiguration ungestört durch sterische Einflüsse ausbilden.

Solch eine η^2 -artige Koordination eines AsSe_3^{3-} -Anions an ein Metallzentrum ist bisher nur in einer Verbindung beschrieben worden. Dabei handelt es sich um die quarternäre Phase $\text{Cs}_4\text{BiAs}_3\text{Se}_7$, in der neben AsSe_3^{3-} ein $\text{As}_2\text{Se}_4^{4-}$ -Anion auftritt ^[33]. Das AsSe_3^{3-} -Ion koordiniert dort ebenfalls über zwei Se-Atome ein Bi^{3+} -Ion.

Der Abzug von Ladungsdichte an den Se-Atomen durch die Koordination an das Li^+ -Kation macht sich durch eine signifikante Verlängerung der As-Se-Bindung bemerkbar: Beträgt der Abstand des Arsens zu den koordinierenden Se-Atomen 2.4077 bzw. 2.4023 Å, so beträgt er zum nichtkoordinierenden 2.3859 Å (s.Tab.9). Diese Beobachtung wurde ebenfalls an der oben genannten Phase gemacht.

Ein solcher lokaler Abbau von Ladungsdichte durch Li^+ -Ionen bei Anwesenheit von NH_3 -Molekülen wird also durch eine hohe Ladung des vorhandenen Gegenions erzwungen. Ein vergleichbarer Fall ist aus der Chemie der aus flüssigem Ammoniak isolierten Zintlionen bekannt: Im $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Li}_2(\text{NH}_3)_2\text{Sb}_5] \cdot 2\text{NH}_3$ liegt ein cyclisches Sb_5^{5-} -Ion vor. Dessen im Vergleich zum $[\text{AsSe}_3]^{3-}$ -Anion noch höheres Verhältnis der Ladung zur Atomzahl von 1:1 führt zu sechs Li-Sb-Kontakten, die von zwei der vorhandenen fünf Li^+ -Ionen ausgebildet werden, wobei die Koordinationssphäre dieser Li^+ -Kationen nur noch von einem NH_3 -Molekül aufgefüllt wird ^[26].

Der Ladungsausgleich des eben beschriebenen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3]^{2-}$ -Anions wird in der resultierenden Struktur durch zwei Tetramminlithiumkationen gewährleistet.

Neben dieser ionischen Wechselwirkung treten jedoch auch schwächere Kräfte in Form von Wasserstoffbrücken zwischen den NH_3 -Molekülen und den geladenen Se-Atomen des Anions auf. Diese führen ebenfalls zu einer Ladungsdichteverringung des $[\text{AsSe}_3]^{3-}$ -Anions.

Als geometrische Kriterien für das Vorhandensein einer Wasserstoffbrückenbindung wurde die Unterschreitung der Summe der van-der-Waals-Radien von Wasserstoff und Selen sowie die Ausbildung eines N-H-Se-Winkels größer als 150° herangezogen. Das Ergebnis dieser Analyse deckt sich weitgehend mit der, die mit der "Calc H-Bond"-Option des Programmpakets PLATON vorgenommen wurde. Ein Vergleich mit Literaturdaten ist nur bedingt möglich: Krebs et al diskutierten für die Verbindung $\text{Na}_3[\text{AsSe}_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ das Auftreten von Wasserstoffbrücken zwischen Sauerstoff und Selen ^[34]. H-Se-Abstände zwischen 2.46 und 2.89 Å wurden von ihnen bei Anwendung der gleichen Kriterien wie hier als Ausdruck des Vorhandenseins von H-Brücken gedeutet.

Es muß allerdings betont werden, daß gemäß der schwachen Natur dieser Wechselwirkung eine zweifelsfreie Zuweisung dieser zu einem beobachteten Abstand und Winkel nicht getroffen werden kann. Die nachfolgende Erörterung stellt also vielmehr eine Zusammenfassung von Beobachtungen dar, die mit Hilfe eines Auftretens solcher Konnektivitäten gedeutet werden, als eine Feststellung "harter" Fakten.

Die Abb.20a, b und c stellen die Umgebung jeweils eines Se-Atoms durch die NH_3 -Moleküle dar, mit denen sie über H-Brücken verbunden sind. Die jeweiligen Tabellen fassen die geometrischen Daten zusammen.

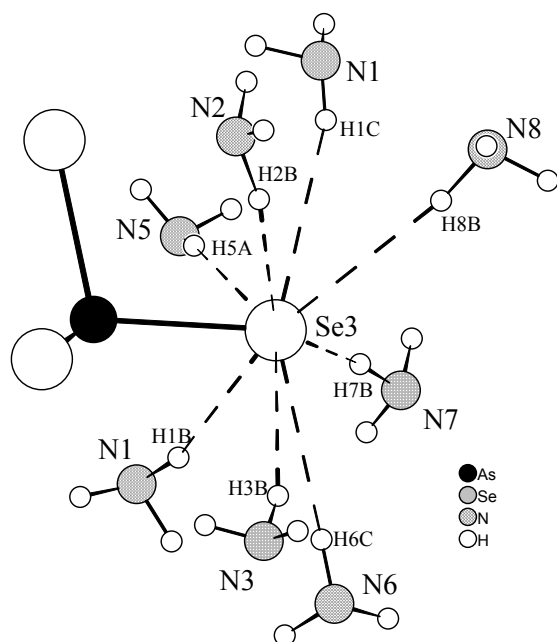


Abb.20a: H-Brückenbindungen zu Se3

H1B - Se3	2.959
H5A - Se3	3.089
H2B - Se3	2.623
H1C - Se3	2.956
H8B - Se3	2.946
H7B - Se3	2.774
H6C - Se3	2.965
H3B - Se3	2.900

N1 - H1B - Se3	165.7
N5 - H5A - Se3	163.7
N2 - H2B - Se3	157.8
N1 - H1C - Se3	150.3
N8 - H8B - Se3	169.9
N7 - H7B - Se3	160.2
N6 - H6C - Se3	152.6
N3 - H3B - Se3	162.8

Tab.10a: Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) der H-Brücken zu Se3

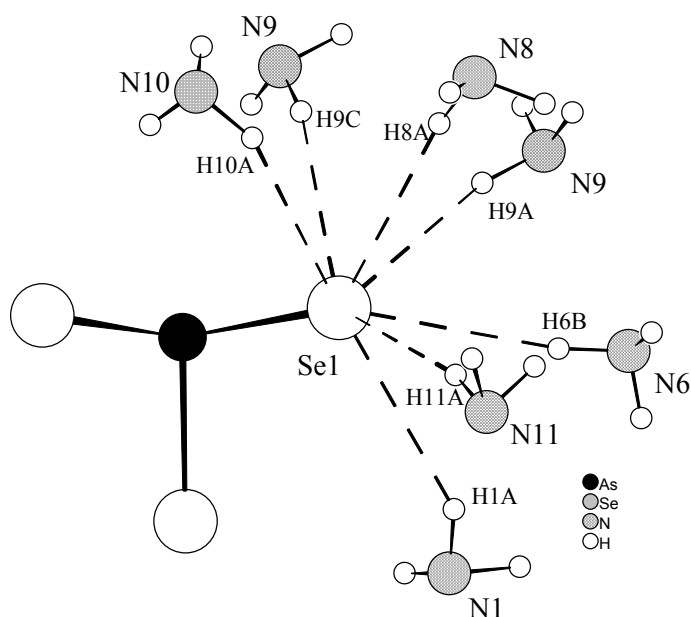


Abb.20b: H-Brückenbindungen zu Se1

H1A - Se1	2.942
H10A - Se1	2.780
H9C - Se1	2.812
H8A - Se1	2.860
H9A - Se1	2.978
H6B - Se1	2.882
H11A - Se1	2.746

N1 - H1A - Se1	142.2
N10 - H10A - Se1	154.5
N9 - H9C - Se1	157.5
N8 - H8A - Se1	164.7
N9 - H9A - Se1	159.7
N6 - H6B - Se1	170.7
N11 - H11A - Se1	167.3

Tab.10b: Abstände (Å) und Winkel (°) der H-Brücken zu Se1

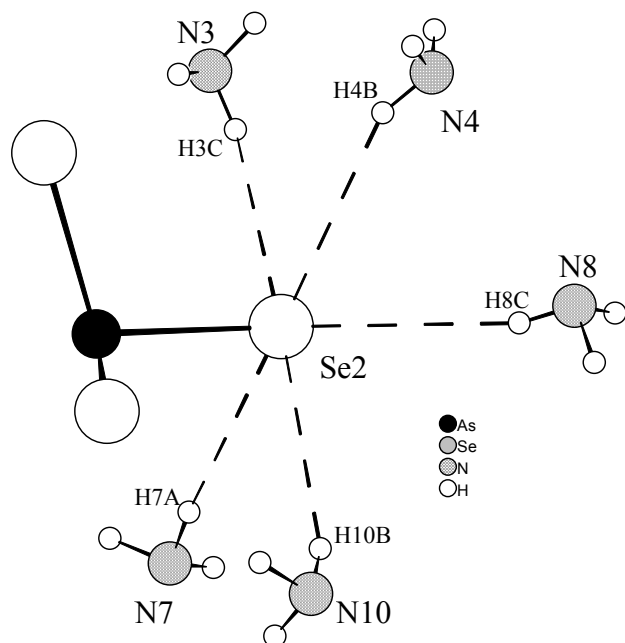


Abb.20c: H-Brückenbindungen zu Se2

H7A - Se2	2.995
H3C - Se2	3.046
H4B - Se2	3.093
H8C - Se2	3.034
H10B - Se2	3.021

N7 - H7A - Se2	169.7
N3 - H3C - Se2	148.1
N4 - H4B - Se2	155.1
N8 - H8C - Se2	163.3
N10 - H10B - Se2	154.9

Tab.10c: Abstände (Å) und Winkel (°) der H-Brücken zu Se2

Die Abbildungen 21a-c stellen die Wasserstoffbrücken, welche von den jeweiligen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexen, bzw. dem $\text{Li}(\text{NH}_3)_2^+$ -Fragment ausgebildet werden, dar.

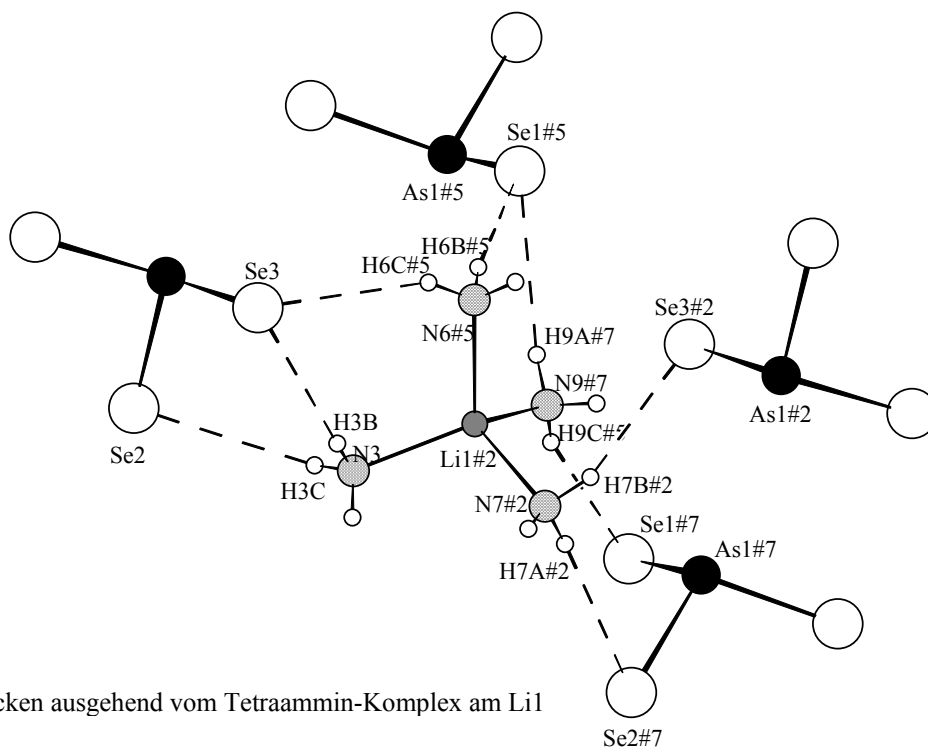


Abb.21a: H-Brücken ausgehend vom Tetraammin-Komplex am Li1

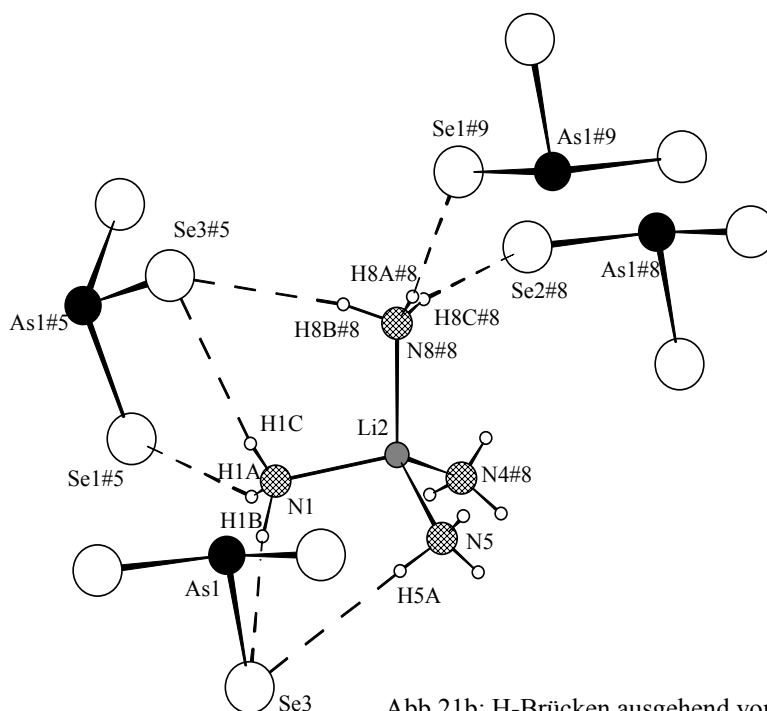


Abb.21b: H-Brücken ausgehend vom Tetraammin-Komplex am Li2

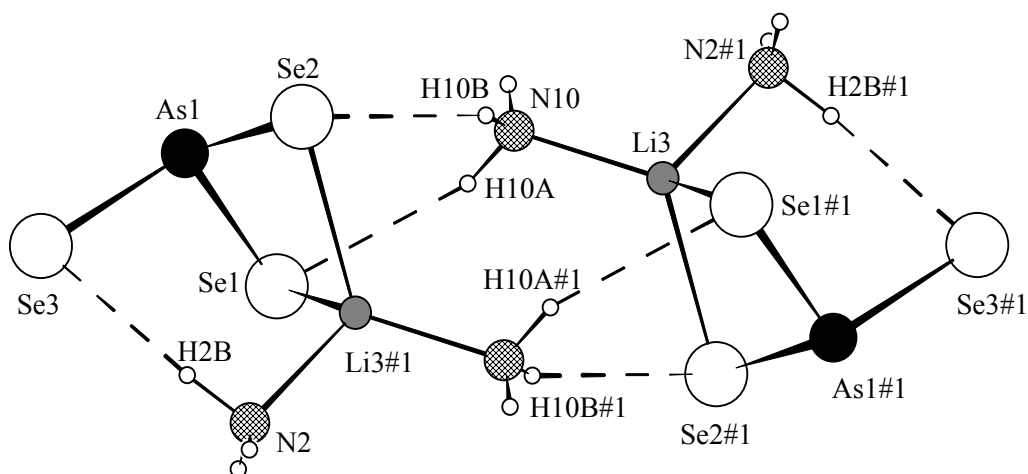


Abb.21c: H-Brücken ausgehend vom Diamminlithium-Fragment (dimere Einheit gezeigt)

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome

#1 $-x+1, -y+1, -z$ #2 $-x+2, -y+1, -z+1$ #5 $-x+2, y-0.5, -z+0.5$

#7 $x, -y+0.5, z+0.5$ #8 $x+1, y, z$ #9 $-x+2, -y+1, -z$

Wie aus den Abbildungen ersichtlich, findet die Vernetzung der Baugruppen über Wasserstoffbrückenbindungen in komplexer und relativ unübersichtlicher Weise statt. Es sollen deshalb hier nur zwei Beobachtungen herausgegriffen und näher beschrieben werden:

Wie zu erwarten bildet Se3 als das Atom des Anions, welches nicht zum Li^+ koordiniert, die größte Anzahl an Wasserstoffbrücken aus (acht im Vergleich zu Se1 mit sieben, bzw. Se2 mit fünf). Dadurch wird die Ladungskonzentration an diesem Atom ebenfalls abgeschwächt.

Desweiteren fällt die Bildung einer über vier Wasserstoffbrücken generierten dimeren Einheit der komplexen Anionen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3]^{2-}$ auf. Diese werden über H-Brücken mit den Ammoniakmolekülen der $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Kationen untereinander verknüpft.

Die Gesamtstruktur der hier vorliegenden Verbindung wird also zusammenfassend durch die ionische Wechselwirkung zweier Tetramminlithium-Komplexe mit einem Diammintriselenoarsenat(2-)-Anion, sowie einem dreidimensionalen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk, dem durchaus ein strukturbestimmender Einfluß (siehe Bildung der dimeren Einheit) zugesprochen werden muß, konstituiert.

Abb.22 stellt die Elementarzelle der Struktur in Projektion auf die bc-Ebene dar.

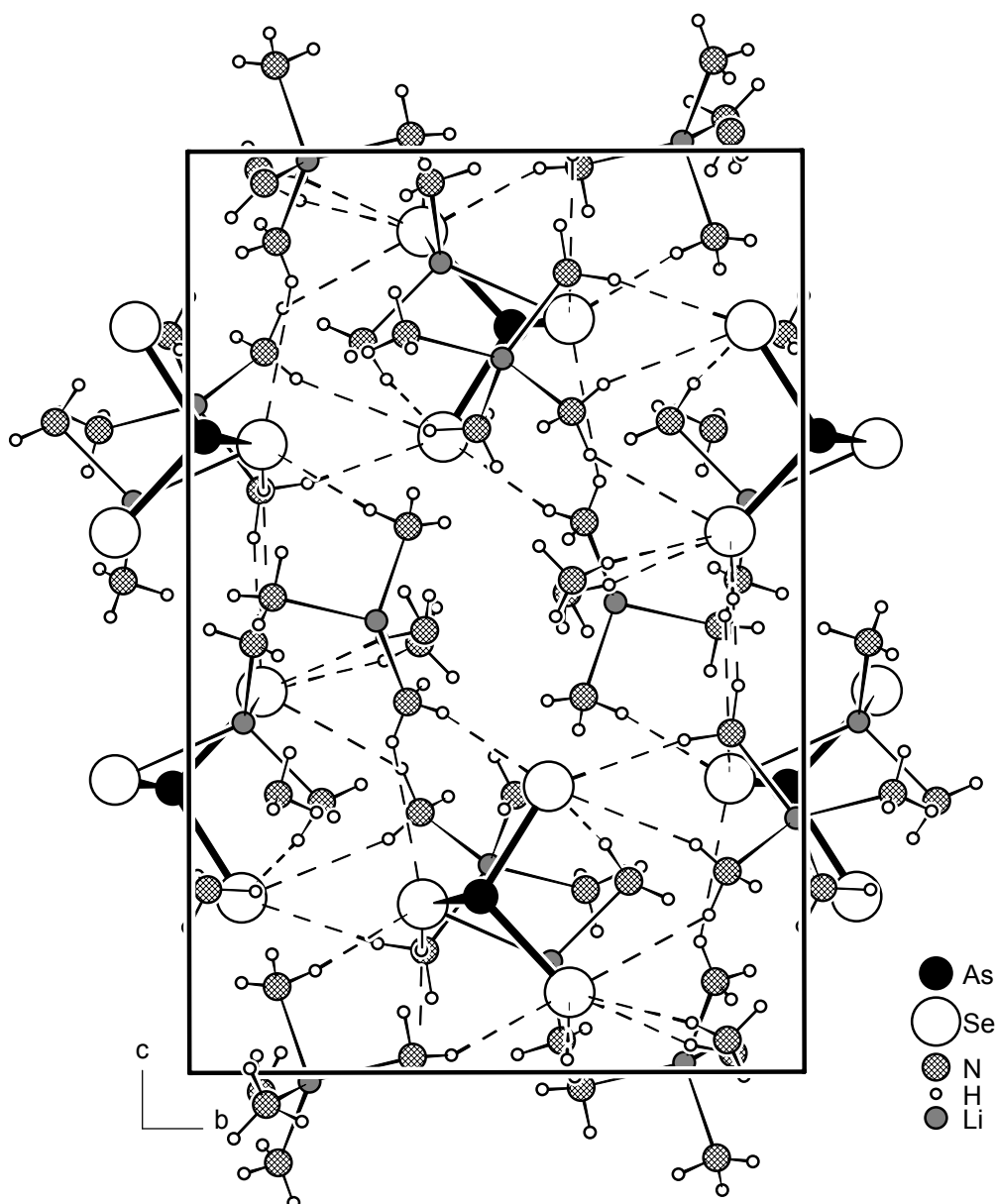


Abb. 22: Elementarzelle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3] \cdot \text{NH}_3$ in Projektion auf die bc -Ebene

3.3.2 $\text{Na}_3[\text{AsS}_3] \cdot 6\text{NH}_3$

Darstellung

15 mg Na (0.68 mmol) und 365 mg As_4S_4 (3.4 mmol) wurden in einen Schenkel eines H-Rohrs gefüllt. In dem anderen Schenkel wurden 149 mg CoBr_2 platziert. Auf die Mischung im ersten Schenkel wurde bei -70°C bis zur Unterkante der Glasfilterplatte NH_3 aufkondensiert. Nachdem das Natrium abreagiert hatte (ca. eine Woche Lagerung im Tiefkühlschrank bei -35°C), wurde das H-Rohr bis zur völligen Bedeckung der Fritte mit NH_3 befüllt. Der Reaktionsansatz wurde daraufhin zur Abreaktion weitere drei Wochen im Kühlschrank gelagert. In dieser Zeit wuchsen auf der Na/ As_4S_4 -Seite wasserklare Kristalle mit teilweise mehreren Millimetern Kantenlänge. Der andere Schenkel enthielt dieses Produkt ebenfalls, jedoch in geringerer Anzahl. Einer dieser Kristalle wurde zerkleinert und ein so erhaltener Splitter auf dem IPDS vermessen.

Röntgenographische Charakterisierung

Die Indizierung der Reflexe, die im Orientierungsmodus aufgenommen wurden, gelang mit einer monoklinen Elementarzelle. Der nach der Messung erhaltene Reflexdatensatz wies nur die zonale Auslöschung $0k0 \neq 2n$ auf. Eine Strukturlösung gelang in der mit dieser Bedingung vereinbaren zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/m$.

Die Strukturlösung führte auf die Lagen von einem As-, zwei S- und drei Na-Atomen in der asymmetrischen Einheit, die im ersten Verfeinerungslauf isotrop verfeinert wurden. Der darauf ermittelten Differenzfouriersynthese konnten die Lagen von vier N-Atomen entnommen werden. Der Datensatz wurde daraufhin einer analytischen Absorptionskorrektur unterworfen. Nach anschließender anisotropen Verfeinerung hoben sich die an den N-Atomen gebundenen H-Atome klar in der Differenzfouriersynthese ab und konnten isotrop verfeinert werden.

Tabelle 11 enthält die Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung.

Anzahl der Frames	134
ϕ -Inkrement ($^{\circ}$)	1.8
Belichtungszeit/Frame (min)	8
Kristallgröße (mm)	Ca. 0.4 x 0.4 x 0.2
Meßtemperatur (K)	123
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /m (11)
a (Å)	5.8655(7)
b (Å)	10.7295(9)
c (Å)	11.094(1)
β ($^{\circ}$)	95.41(1)
Volumen (Å ³)	695.1
Z	2
M (g mol ⁻¹)	684.55
ρ (g cm ⁻³)	1.635
F (000)	348
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	2.962
θ -Bereich ($^{\circ}$)	3.69 – 25.99
Gesamtzahl der Reflexe	6528
Zahl der unabhängigen Reflexe (R_{int})	1417 (0.0217)
Zahl der Parameter	108
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0142
w R_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0366
R_1 (alle Daten)	0.0153
w R_2 (alle Daten)	0.0370
GooF	1.059
Restelektronendichte (eÅ ⁻³)	0.389/-0.403

Tab. 11: Kristallographische Daten zur Strukturermittlung von Na₃[AsS₃]·6NH₃

Strukturbeschreibung

Die Struktur des $\text{Na}_3[\text{AsS}_3]\cdot 6\text{NH}_3$ besteht aus netzwerkartigen Schichten, welche durch die Verknüpfung der $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Einheiten über $\text{Na}^+\text{-S}^-$ -Kontakte gebildet werden. Diese zweidimensionalen Anordnungen sind über Ionen-Dipolwechselwirkung der Na^+ -Kationen mit NH_3 -Molekülen zu einem dreidimensionalen Verband miteinander verbunden. Die Art dieser Verknüpfung hinsichtlich der strukturellen Rolle des Ammoniaks zeigt dabei gewisse Ähnlichkeiten mit der im $\text{K}_3\text{AsS}_4\cdot 7\text{NH}_3$.

Im Folgenden soll zuerst auf die Koordination der Na^+ - und $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Ionen eingegangen werden bevor deren Verknüpfung zu ausgedehnten Einheiten beschrieben wird.

Die folgenden Abbildungen stellen die koordinativen Umgebungen der drei symmetrieunabhängigen Natriumkationen dar. Die jeweiligen Tabellen enthalten die geometrischen Daten dieser Baueinheiten.

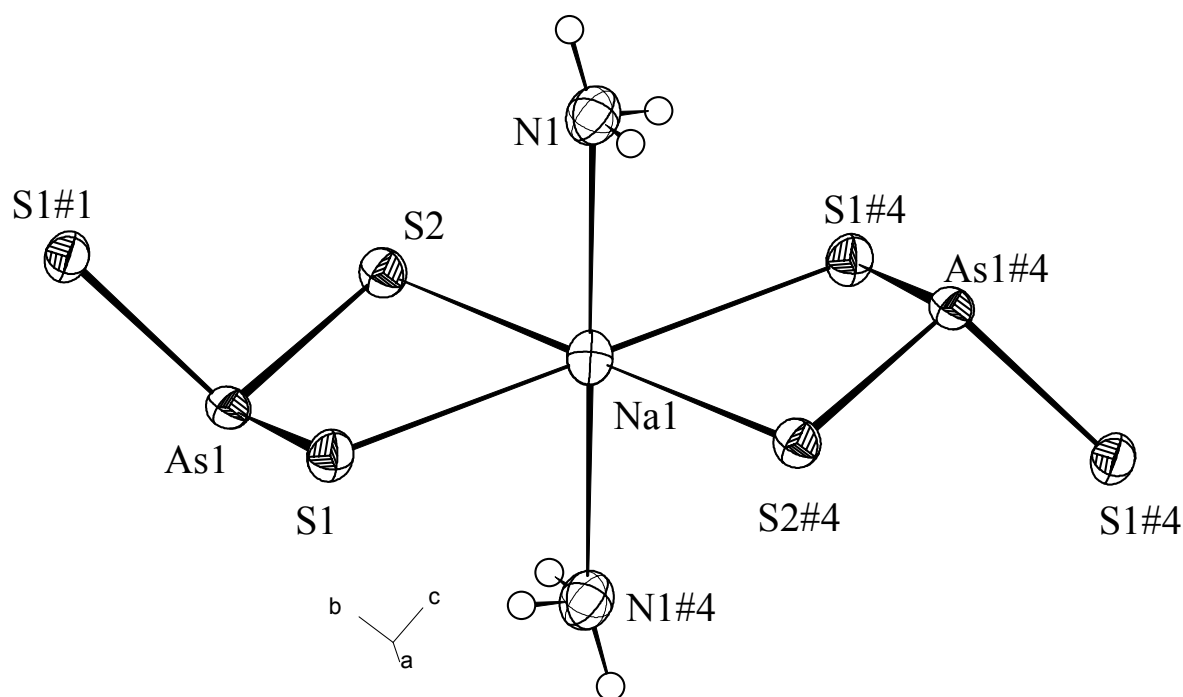


Abb. 23: Koordination des Na1 durch NH_3 -Moleküle und $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anionen (Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Na1 - 2x N1	2.632(1)	S2 - Na1 - S2#4	180
Na1 - 2x S1	2.9038(4)	S1 - Na1 - S1#4	180
Na1 - 2x S2	2.8987(3)	N1 - Na1 - N1#4	180
		S2 - Na1 - S1	73.69(1)
		S2#4 - Na1 - S1#4	73.69(1)
		S2#4 - Na1 - S1	106.31(1)
		S2 - Na1 - S1#4	106.31(1)
		N1 - Na1 - S1	98.91(3)
		N1 - Na1 - S2	91.80(3)
		N1 - Na1 - S1#4	81.09(3)
		N1 - Na1 - S2#4	88.20(3)
		N1#4 - Na1 - S1	81.09(3)
		N1#4 - Na1 - S2	88.20(3)
		N1#4 - Na1 - S1#4	98.91(3)
		N1#4 - Na1 - S2#4	91.80(3)
		2x As1 - 2x S1 - Na1	90.893(8)
		2x As1 - 2x S2 - Na1	90.35(1)

Tab. 12: Abstände (Å) und Winkel (°) der koordinativen Umgebung von Na1

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome

#4 -x, y+0.5, -z+1

Na1 stellt das einzige Teilchen der Struktur dar, welches auf Inversionszentren im Symmetriegerüst der Raumgruppe $P2_1/m$ positioniert ist: Es besetzt die Lage mit dem Wyckoff-Symbol 2c, entsprechend den Inversionszentren in 0, 0, 1/2 und 0, 1/2, 1/2.

Seine Umgebung kann als etwas verzerrte orthorhombische Bipyramide beschrieben werden. Dabei wird die Basisfläche von vier S-Atomen aufgespannt, von denen jeweils zwei einer AsS_3^{3-} -Einheit entstammen. Die Spitzen der Bipyramiden werden von NH_3 -Molekülen eingenommen.

Die Na-S-Abstände sind mit 2.8987 und 2.9038 Å vergleichbar mit denen im solvensfreien $\text{Na}_3[\text{AsS}_3]$ (Na-S-Distanzen von 2.84 bis 3.14 Å) ^[35].

Der $\text{Na}^+(1)$ - NH_3 -Abstand ist mit 2.632 Å deutlich länger als die entsprechenden Abstände in anderen bisher charakterisierten Natriumammoniakaten. Im $[\text{Na}(\text{NH}_3)_2\text{Na}(\text{NH}_3)_3\text{SbS}_3] \cdot 2\text{NH}_3$ beispielsweise, in dem ebenfalls S-Atome neben NH_3 -Molekülen Na^+ -Ionen koordinieren, beträgt die durchschnittliche Na- NH_3 -Distanz durchschnittlich 2.46 Å ^[36]. Dort, wie in anderen Natriumammoniakaten (z.B. im $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5][\text{Na}(\text{NH}_3)_3\text{P}_3\text{H}_3]$ ^[37]) tritt Ammoniak immer einfach koordinierend auf. Hier besitzen jedoch zwei der sechs pro Formeleinheit vorhandenen NH_3 -Molekülen verbrückende Wirkung, wodurch sich der signifikant längere Na^+ - NH_3 -Abstand erklären läßt.

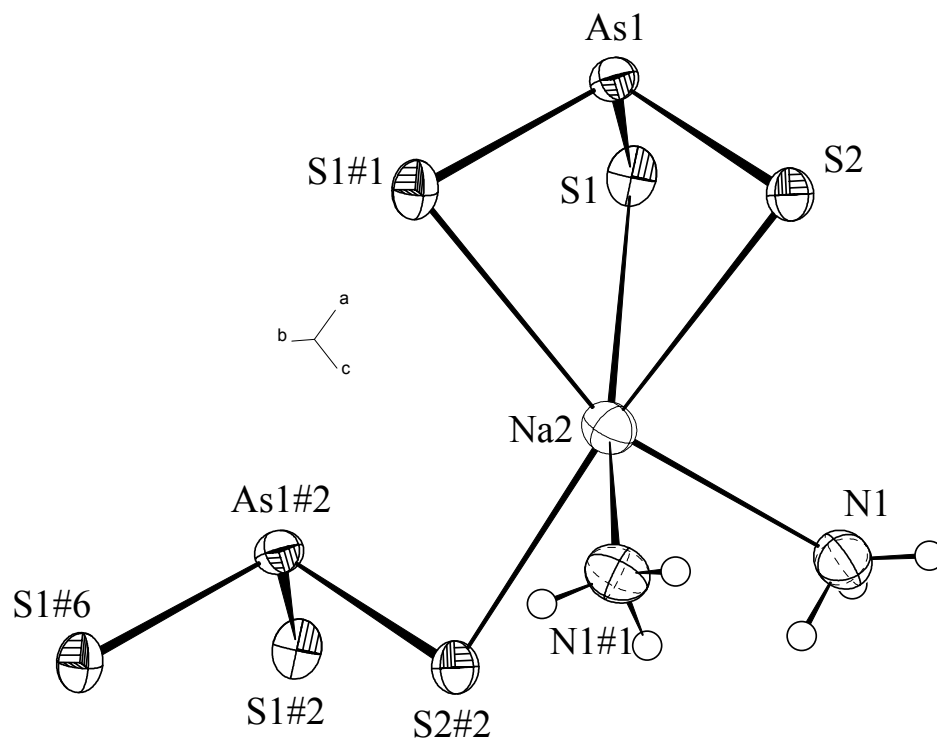


Abb. 24: Koordination des Na2 durch NH₃-Moleküle und [AsS₃]³⁻-Anionen (Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Na2 - 2x N1	2.595(1)	2x S1 - Na2 - S2#2	113.46(2)
Na2 - S2#2	2.8591(8)	S2 - Na2 - S2#2	174.76(39)
Na2 - 2x S1	3.0062(6)	2x N1 - Na2 - S2#2	86.25(3)
Na2 - S2	3.0126(8)	2x N1 - Na2 - S2	90
		N1 - Na2 - S1	97.20(3)
		N1 - Na2 - S1#1	159.66(4)
		N1#1 - Na2 - S1	159.66(4)
		N1#1 - Na2 - S1#1	97.20(3)
		As1#2 - S2#2 - Na2	100.29(2)
		As1 - 2xS1 - Na2	74.35(1)
		As1 - S2 - Na2	74.47(2)

Tab. 13: Abstände (Å) und Winkel der koordinativen Umgebung von Na2

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome

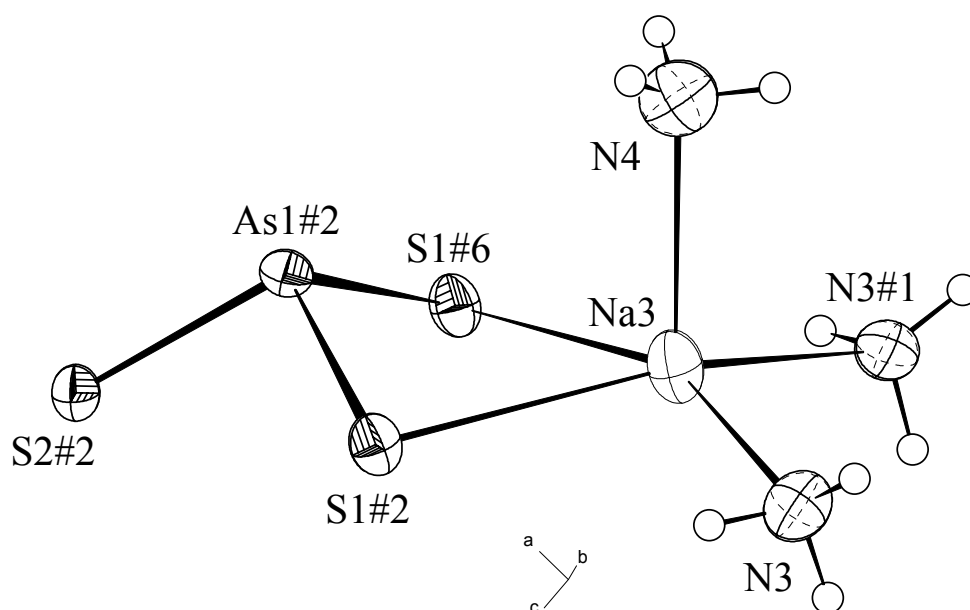
#1 x, -y+0.5, z #2 x-1, y, z

Na2 besetzt die Lage 2e in $P2_1/m$ (Spiegelebenen in $x, 1/4, z$ und $x, 3/4, z$), woraus eine C_s -Konfiguration seiner Koordinationsumgebung resultiert: Die S2- und As1-Atome liegen ebenfalls auf der Spiegelebenen, die Atome N1 und S1 liegen auf allgemeiner Lage und werden durch die Spiegelung dupliziert.

Na2 bildet wie Na1 vier Kontakte zu S-Atomen aus. Dabei wird es durch ein S-Atom eines $[\text{AsS}_3]^{3-}$ und durch die drei S-Atome eines weiteren $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anions koordiniert. Es liegt also eine gemischte η^1 -, η^3 -Koordination durch zwei Trithioarsenat(III)-Ionen vor. Als Folge davon findet man hier den kürzesten Na-S-Abstand (2.8591 Å zum η^1 -koordinierenden AsS_3^{3-}) sowie die längsten Na-S-Abstände (ca. 3.0 Å zum η^3 -koordinierenden AsS_3^{3-} s. Tab.xx) in dieser Struktur (zu den beiden anderen Na^+ -Ionen werden jeweils η^2 -Koordinationen ausgebildet). Der Grund für die Korrelation der Haptizität mit dem Abstand zu den koordinierenden S-Atomen ist wahrscheinlich in dem Winkel zu finden, den die As-S-Bindung mit der Richtung der S-Na-Wechselwirkung bildet. Es ist anzunehmen, daß die Ladungsdichte um die S-Atome nicht kugelförmig, sondern anisotrop verteilt ist. Nimmt man nun weiter an, daß die Elektronen der S-Atome sich in sp^3 -Hybridorbitalen befinden, so ist die Ladungsdichte um einen Kegel mit der As-S-Bindung als Kegelachse verteilt. Das bedeutet, daß die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung nicht allein vom Abstand des Kations zum S⁻ abhängt, sondern ebenfalls vom Winkel, den die Koordinationsrichtung mit dem As-S-Bindungsvektor einnimmt. Das S-Atom eines η^1 koordinierenden AsS_3^{3-} -Anions kann sich dem Na^+ auf kürzerer Distanz unter größerem, sprich günstigerem Winkel nähern, als die S-Atome eines η^3 koordinierenden AsS_3^{3-} -Ions (s. Tab. 13). Würden sich diese S-Atome dem Na2 stärker nähern, würde ein noch ungünstigerer Winkel resultieren. Die günstigste Koordinationsgeometrie stellt also ein Kompromiß aus Koordinationsabstand und -winkel dar. Die Abstände und Winkel bei η^2 -artiger Koordination liegen dementsprechend erwartungsgemäß zwischen diesen Werten (s. Tab. 12).

Es muß natürlich betont werden, daß diese Deutung der Beobachtungen hypothetischer Natur ist, zumal von einem lokalen, d.h. molekularen Bild ausgegangen wird, im Festkörper jedoch auch weitreichende Kräfte wirksam sind, die zur Ausbildung bestimmter geometrischer Gegebenheiten führen.

Die Koordinationssphäre des Na2 wird durch zwei NH_3 -Moleküle ergänzt. Bei diesen handelt es sich um die verbrückend wirkenden, voneinander symmetrieabhängigen $\text{NH}_3(1)$ -Moleküle. Na1 und Na2 werden also u.a. über die Wechselwirkung mit diesen miteinander verknüpft.



Ab. 25: Koordination des Na3 durch NH₃-Moleküle und [AsS₃]³⁻-Anionen (Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Na3 - 2x S1	2.8908(8)	S1#2 - Na3 - S1#6	74.35(2)
Na3 - 2x N3	2.491(1)	N3 - Na3 - N3#1	103.63(6)
Na3 - N4	2.482(2)	2x N3 - Na3 - N4	100.29(4)
		N4 - Na3 - 2x S1	95.33(4)
		N3 - Na3 - S1#2	88.67(3)
		N3 - Na3 - S1#6	157.93(4)
		N3#1 - Na3 - S1#2	157.93(4)
		N3#1 - Na3 - S1#6	88.67(3)
		As1#2 - 2x S1 - Na3	84.11(2)

Tab. 13: Abstände (Å) und Winkel (°) der koordinativen Umgebung von Na3

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome

#1 x, -y+0.5, z #2 x-1, y, z #6 x+1, -y+0.5, z

Na3 besitzt mit fünf nächsten Nachbarn die geringste Koordinationszahl der vorhandenen Na⁺-Kationen (Na1 und Na2 besitzen jeweils sechs Liganden).

Seine Umgebung kann als verzerrte rechteckige Pyramide beschrieben werden. Die Spitze

sowie zwei Ecken der Basisfläche werden dabei von NH_3 -Molekülen eingenommen, die beiden anderen Ecken werden von zwei S-Atomen eines $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anions besetzt.

Die NH_3 -Moleküle 3 und 4 fungieren bezüglich des Na_3 als terminale Liganden, wirken also nicht, wie $\text{NH}_3(1)$, verbrückend. Die $\text{Na}_3\text{-NH}_3$ -Abstände sind aus dem oben genannten Grund demzufolge signifikant kürzer als die NH_3 -Distanzen zu den beiden anderen Na^+ -Kationen (s. Tab. 13).

Die η^2 -Koordination des Na_3 durch die beiden S-Atome des AsS_3^{3-} -Anions ist hinsichtlich der Abstände und Winkel vergleichbar mit der Koordinationsgeometrie um $\text{Na}1$. Wie dort nehmen auch hier die Werte eine Mittelstellung zwischen denen der η^1 - und der η^3 -Koordination ein (s.o.).

Das $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anion wird von insgesamt fünf Na^+ -Kationen umgeben. Diese Koordinationsweise ist in Abb. 26 gezeigt.

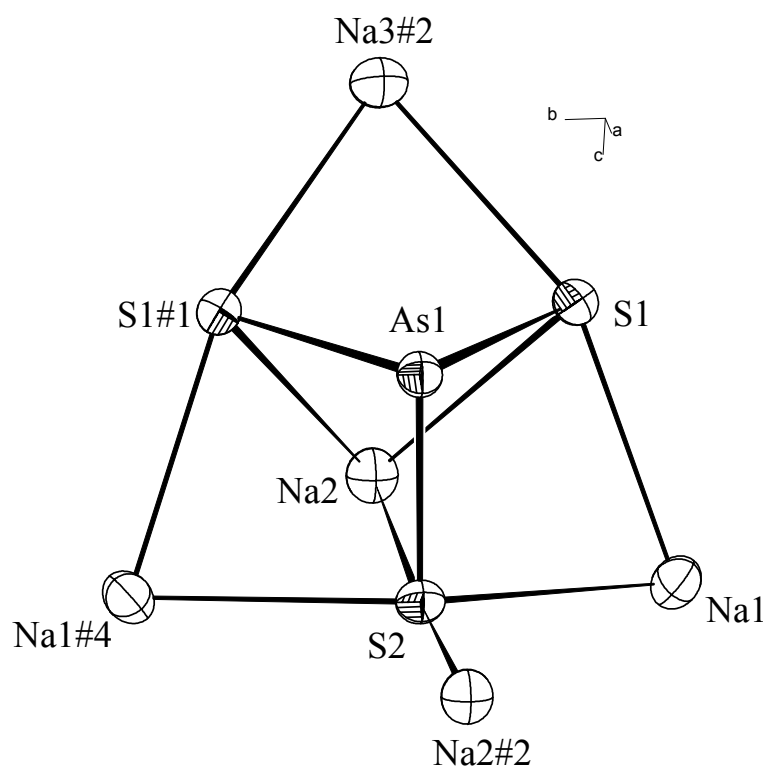


Abb. 26: Umgebung des $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anions durch Na^+ -Kationen
(Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

$\text{As}1 - 2 \times \text{S}1$	2.2516(3)	$\text{S}1 - \text{As}1 - \text{S}1\#1$	101.75(2)
$\text{As}1 - \text{S}2$	2.2314(4)	$\text{S}2 - \text{As}1 - 2 \times \text{S}1$	101.82(1)

Tab. 14: Abstände (Å) und Winkel (°) des $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anions

Tabelle 14 enthält die geometrischen Daten des Molekülanions. Abstände und Winkel, die die Koordination durch Na^+ -Ionen kennzeichnen sind bereits in den Tabellen zur koordinativen Umgebung dieser Teilchen aufgeführt.

Die As-S-Abstände zeigen keinerlei Auffälligkeiten und entsprechen mit durchschnittlich 2.2415 Å denen im Auripigment, As_2S_3 (2.24 Å) ^[38], oder im Na_3AsS_3 (2.25 Å) ^[35]. Eine deutliche Diskrepanz der As-S-Abstände, wie sie am AsSe_3^{3-} -Anion des im vorigen Kapitel beschriebenen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3]\cdot\text{NH}_3$ beobachtet worden ist, ist hier nicht vorhanden. Hierzu findet die Wechselwirkung des Anions mit den Alkalimetallkationen in Bezug auf die Koordinationszahlen der S-Atome zu gleichförmig statt. Die symmetrieäquivalenten Atome S1 sind dreifach, S2 ist vierfach von Na^+ -Ionen umgeben. Vergleicht man diese Zahlen mit der Koordinationszahl von sechs für die S-Atome im solvensfreien Na_3AsS_3 , so erkennt man auch hier die Aufweitung der Struktur durch die vorhandenen NH_3 -Moleküle.

Die S-As-S-Winkel sind mit 101.75 und 101.82° fast identisch und mit denen im solvensfreien $\text{Na}_3[\text{AsS}_3]$ (102°) vergleichbar ^[35].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die kristallographische Position des Anions (As1 und S2 liegen auf den Spiegelebenen der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{m}$) eine C_s -Symmetrie für dessen Geometrie erzwingt, die beobachteten Abmessungen jedoch nur geringfügig von der trigonal pyramidalen C_{3v} -Symmetrie abweichen

In dieser Verbindung führt die Wechselwirkung der Na^+ -Kationen, sowohl nur mit den NH_3 -Molekülen als auch mit den $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anionen zu ausgedehnten Teilstrukturen.

Durch die oben beschriebene verbrückende Koordination zweier Natriumionen durch ein Ammoniakmolekül werden in Richtung der b-Achse kettenförmige Aggregate generiert. Abbildung 27 stellt diese eindimensionalen Verbände dar.

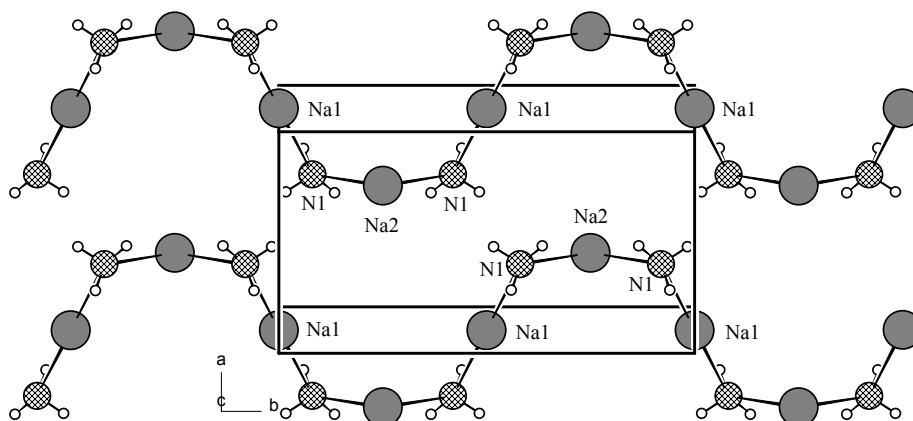


Abb. 27: Na^+ - NH_3 -Ketten in $\text{Na}_3[\text{AsS}_3]\cdot 6\text{NH}_3$

Am Aufbau dieser gewellten Ketten sind die Atome Na1 und Na2 beteiligt, welche durch die verbrückende Koordination des Moleküls $\text{NH}_3(1)$ miteinander verknüpft sind. Die Funktion des $\text{NH}_3(1)$ besteht nicht nur in dieser μ -artigen Koordinationsweise. Es ist ebenso an einer, aus vier Ammoniakmolekülen bestehenden, über Wasserstoffbrücken miteinander assoziierten Einheit beteiligt. Na3 wird durch eines der NH_3 -Moleküle dieser Gruppe koordiniert und ist dadurch mit der oben gezeigten Kette verbunden. Einer der durch diese Wechselwirkung entstehenden Stränge ist in Abb. 28 dargestellt.

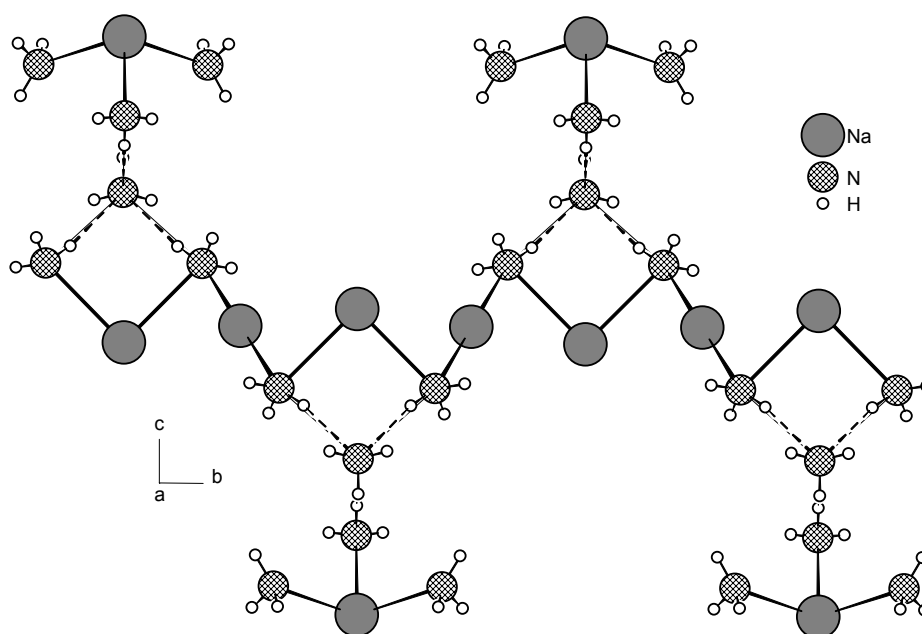


Abb. 28: Erweiterung der Na^+ - NH_3 -Ketten zu Strängen in $\text{Na}_3[\text{AsS}_3] \cdot 6\text{NH}_3$

Stellten die im $\text{K}_3[\text{AsS}_4] \cdot 7\text{NH}_3$ durch Wasserstoffbrücken generierten NH_3 -Einheiten eindimensionale, modifizierte Ausschnitte der Struktur des festen Ammoniaks dar, so kommen die hier vorliegenden Gruppierungen durch die ausschließliche H-Akzeptorwirkung eines NH_3 -Moleküls zustande, was zu einem räumlich begrenzten Fragment aus der Struktur des Ammoniaks führt.

Abb. 29 stellt diese durch Wasserstoffbrückenbindungen generierte Einheit dar.

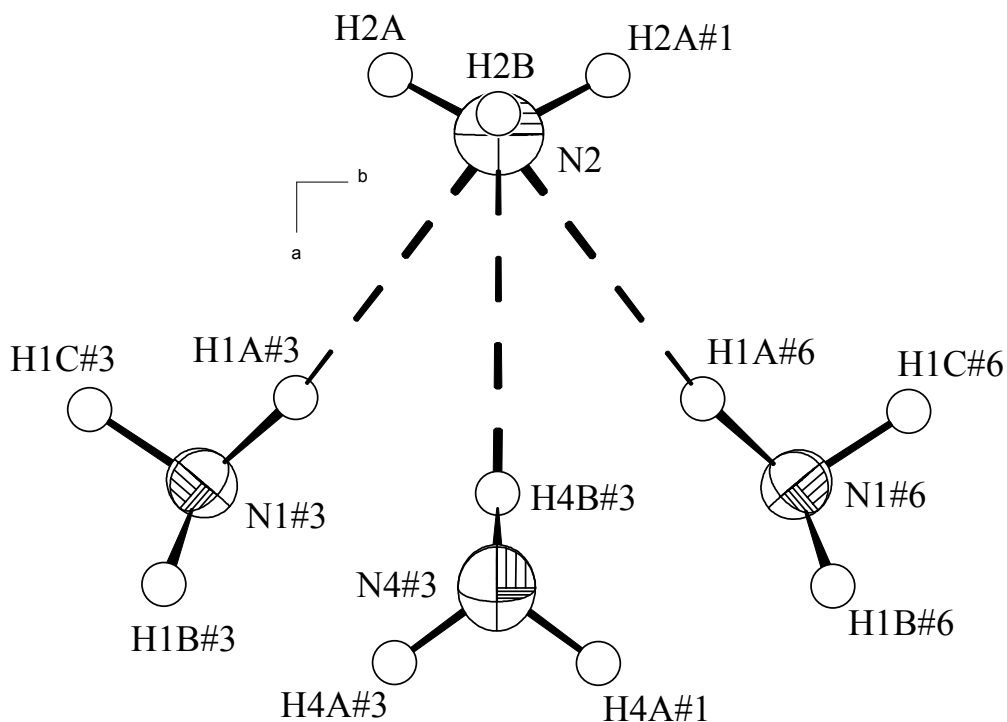
Abb. 29: Durch H-Brücken generierte $\text{NH}_3(\text{NH}_3)_3$ -Einheit

Tabelle 15 faßt die geometrischen Daten dieser Baugruppe zusammen.

2 x H1A - N2	2.469(1)	2x N1 - 2x H1A - N2	170.62
H4B#3 - N2	2.381(1)	N4#3 - H4B#3 - N2	154.25(1)
2 x N1 - N2	3.357(1)	2 x H1A - 2 x N1 - 2 x H1B	106.4(2)
N4#3 - N2	3.183(2)	2 x H1A - 2 x N1 - 2 x H1C	104.6(2)
2 x N1 - 2 x H1A	0.90(2)	2 x H1B - 2 x N1 - 2 x H1C	103.3(2)
2 x N1 - 2 x H1B	0.85(2)	2 x H4A - N4#3 - H4B	107.0(1)
2 x N1 - 2 x H1C	0.82(2)	H4A#1 - N4#3 - H4A#3	105.6(1)
N4#3 - 2 x H4A	0.78(2)	2 x H2A - N2 - H2B	96.8(1)
N4#3 - H4B#3	0.87(4)	H2A#1 - N2 - H2A	119.9(1)
N2 - 2 x H2A	0.77(3)		
N2 - H2B	0.84(4)		

Tab. 15: Abstände (Å) und Winkel (°) in der $\text{NH}_3(\text{NH}_3)_3$ -Einheit

Im Gegensatz zu den eindimensional ausgedehnten Ammoniak-Strängen im $K_3[AsS_4] \cdot 7NH_3$, liegt die hier vorhandene lokal begrenzte Ammoniakbaueinheit vollständig geordnet vor. Dies macht sich durch die im Rahmen der Meßgenauigkeit präzise Lagebestimmung aller Wasserstoffatome, sowie die geringere Anisotropie der Auslenkungsparameter der Stickstoffatome bemerkbar.

Die folgende Tabelle faßt die Durchschnittswerte der Abstände und Winkel für die N-H-N-Wasserstoffbrücken in $NH_3(s)$, $K_3[AsS_4] \cdot 7NH_3$ und $Na_3[AsS_3] \cdot 6NH_3$ vergleichend zusammen.

	d N-N (Å)	d N...H (Å)	∠ N-H-N (°)
$NH_3 (s)$	3.377	2.398	163.0
$Na_3[AsS_3] \cdot 6NH_3$	3.299	2.440	165.2
$K_3[AsS_4] \cdot 7NH_3$	3.292	2.580	142.0

Aus der Aufstellung ist ersichtlich, daß das Ammoniakfragment in dieser Verbindung eine geringere Abweichung von der Geometrie der Wasserstoffbrückenbindungen im festen Ammoniak aufweist, als jenes im $K_3[AsS_4] \cdot 7NH_3$. Dies ist ebenfalls eine Folge des höheren Ordnungsgrades der hier vorliegenden Einheit.

Der Grund für diesen Unterschied liegt wohl in der Dimensionalität und den Symmetrieeigenschaften der durch die Koordination an Alkalimetallkationen modifizierten Ausschnitte der Struktur des festen Ammoniaks: Ein eindimensional unendlich ausgedehnter, über Wasserstoffbrücken assoziierter Ammoniakstrang kann sich um eine 6₃-Achse nicht geordnet ausbilden, wenn die Akzeptoreigenschaften der peripheren NH_3 -Moleküle von Metallkationen beansprucht wird (s. Kap.3.2.1). Im Gegensatz dazu befindet sich das in dieser Struktur vorhandene Ammoniakfragment auf den Spiegelebenen des Symmetrierüsts der Raumgruppe $P2_1/m$ (N2 und N4 sind auf diesen positioniert, N1 wird durch sie verdoppelt und komplettiert so die Einheit). Durch die dadurch bedingte Ausdehnungslosigkeit fungiert $NH_3(2)$ ausschließlich als Protonenakzeptor bezüglich der Wasserstoffbrückenbindungen. Seine Bindungs- und damit kristallchemische Funktion ist daher im Gegensatz zum zentralen Ammoniakmolekül in $K_3[AsS_4] \cdot 7NH_3$ vollständig definiert. Die als Protonendonoren wirkenden NH_3 -Moleküle können zudem ihre Lewisbaseeigenschaften ungestört den Na^+ -Kationen zur Verfügung stellen.

Die $NH_3(NH_3)_3$ -Einheiten stellen nahezu trigonale Pyramiden dar, deren Spitzen, durch die zweizählige Schraubung bewirkt, alternierend in die positive bzw. negative a-Richtung weisen.

Wie oben bereits erwähnt, führen die koordinativen Wechselwirkungen der Na^+ -Ionen mit den S-Atomen der AsS_3^{3-} -Anionen ebenfalls zu netzwerkartigen Fragmenten der Struktur. Diese besitzen eine zweidimensionale Ausdehnung parallel zur ab-Ebenen.

Abb. 30 stellt zwei solcher Schichten in Projektion entlang der a-Achse dar.

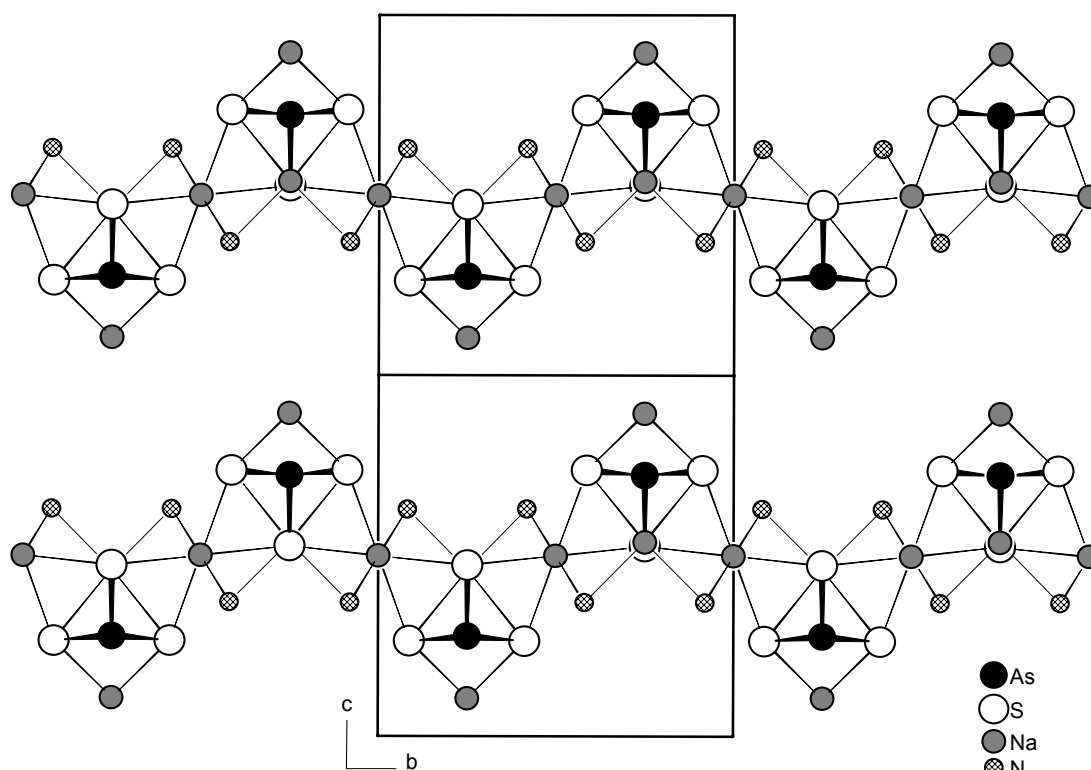


Abb. 30: $\text{Na}^+ - \text{AsS}_3^{3-}$ -Schichten in $\text{Na}_3[\text{AsS}_3] \cdot 6\text{NH}_3$ parallel zur a,b-Ebenen
(gezeigt sind außerdem die Na^+ -Ionen verbrückenden $\text{NH}_3(1)$ -Moleküle)

Das die Atome Na1 und Na2 zu Ketten verknüpfende $\text{NH}_3(1)$ ist ebenfalls am Aufbau der Schichten beteiligt. Die Ausbildung des zweidimensionalen Netzwerks kommt jedoch nur durch $\text{Na}^+ - \text{S}^-$ -Kontakte zustande.

Dem Atom Na3 kommt in dieser Struktur eine Sonderstellung zu. Es besetzt Lagen auf der Ober- und Unterseite der gewellten Schichten, während Na1 und Na2 nahezu in einer Ebene innerhalb der Schichten positioniert sind. Die Verknüpfung der Schichten in Richtung der c-Achse erfolgt über Na^+ -Kontakte mit den NH_3 -Molekülen der $\text{NH}_3(\text{NH}_3)_3$ -Einheit. Die Verknüpfungsweise folgt dabei dem Muster, welches zu den Strängen der Abb.xx führt. Folglich gehören die Na3-Atome dieser Stränge jeweils benachbarten Schichten an. Mit den Schichten selber sind sie nur über zwei Kontakte zu Schwefelatomen verbunden.

Abb. 32 stellt die Verknüpfung zweier Schichten in einer zur Abb. 30 analogen Ansicht dar.

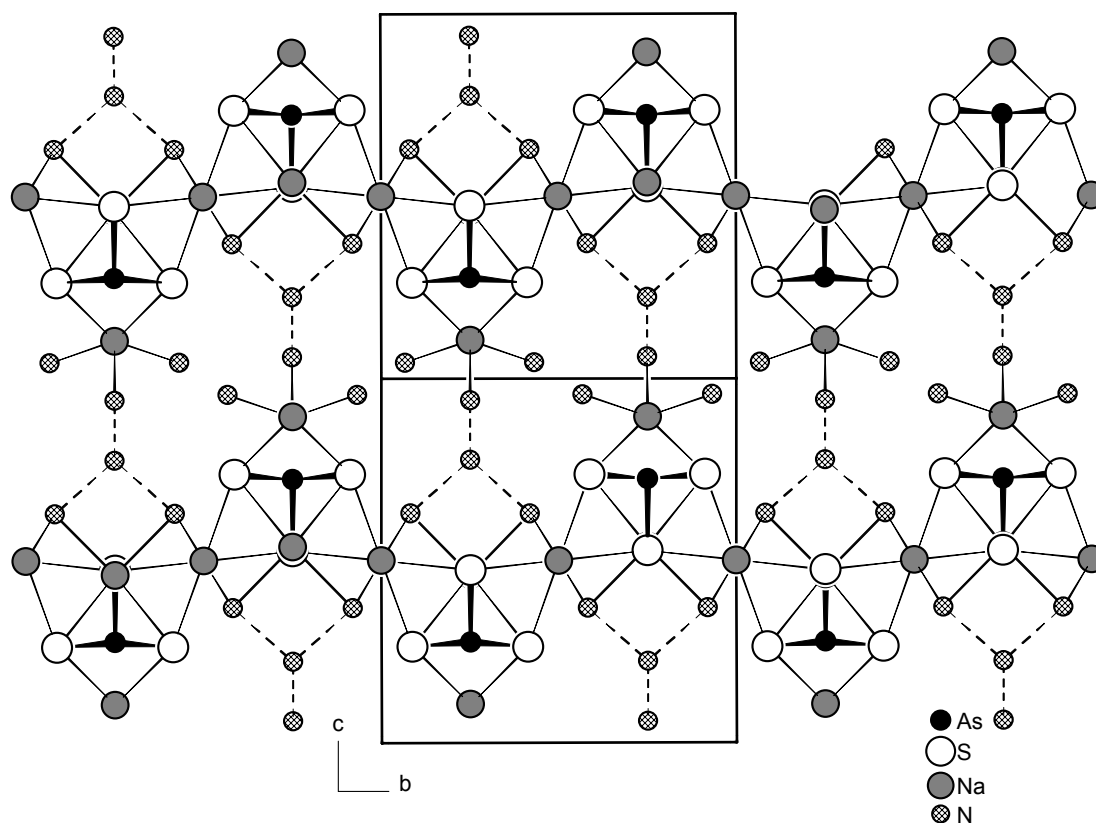


Abb. 32: Verknüpfung der Schichten in $\text{Na}_3[\text{AsS}_3] \cdot 6\text{NH}_3$ über $\text{Na}^+ \text{-NH}_3$ -Kontakte

Die das Na_3 einfach koordinierenden $\text{NH}_3(3)$ -Moleküle besitzen zwar einen Abstand von lediglich 3.198 \AA zueinander, die kürzesten Distanzen der H-Atome zwischen diesen benachbarten Molekülen betragen jedoch 2.836 bzw. 2.986 \AA , sind also für Wasserstoffbrückenbindungen zu groß. Die Annäherung symmetrieäquivalenter $\text{NH}_3(3)$ -Moleküle unterhalb des Wertes für den Abstand zwischen den NH_3 -Molekülen im festen Ammoniak stellt also einen reinen Packungseffekt dar.

Wie zu Anfang bereits erwähnt, besteht hinsichtlich der kristallchemischen Rolle des Ammoniaks in dieser Struktur eine gewisse Analogie zu der im $\text{K}_3[\text{AsS}_4] \cdot 7\text{NH}_3$. Durch die Aggregation zu eigenständigen Einheiten werden größere Raumbereiche der Struktur nur von Solvatmolekülen eingenommen. Wie im $\text{K}_3[\text{AsS}_4] \cdot 7\text{NH}_3$ ist deshalb auch hier die Dichte gegenüber der solvatfreien Phase erheblich erniedrigt. Während sie dort $2.52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ beträgt, beläuft sie sich hier nur noch auf $1.635 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Die v.a. aus Alkalimetallkationen und Chalkogenoarsenatanionen bestehenden ionischen Netzwerke füllen also den Raum nicht lückenlos aus. Eine Verknüpfung zur

dreidimensionalen Gesamtstruktur erfolgt über die beschriebenen Alkalimetall-Ammoniakkontakte. Die dabei beteiligten NH_3 -Einheiten zeigen hinsichtlich ihrer Anordnung in der Kristallstruktur das gleiche Muster: In beiden Fällen reihen sich trigonale $\text{NH}_3(\text{NH}_3)_3$ -Pyramiden so aneinander, daß die Pyramidenspitzen gleich orientiert in eine kristallographische Richtung weisen. Der Unterschied zwischen diesen eindimensionalen kolumnaren Anordnungen besteht darin, daß die $\text{NH}_3(\text{NH}_3)_3$ -Einheiten im $\text{K}_3[\text{AsS}_4] \cdot 7\text{NH}_3$ gemäß ihrer Symmetrie um 60° gegeneinander verdreht und über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. Im $\text{Na}_3[\text{AsS}_3] \cdot 6\text{NH}_3$ hingegen sind die Pyramidenbasisflächen kongruent zueinander angeordnet und die Gruppen liegen monomer, voneinander isoliert vor.

3.3.3 $\text{Rb}_3[\text{AsS}_3]\cdot 4\text{NH}_3$

Darstellung

Auf eine in einem Schlenkgefäß vorgelegte Mischung aus 223.1 mg Rb_3As_7 ($2.9 \cdot 10^{-4}$ mol) und 3.5 mg S ($9.5 \cdot 10^{-5}$ mol) wurden ca. zehn ml NH_3 bei 77 K aufgefroren. Während ca. dreiwöchiger Lagerung bei 238 K wuchsen in der Lösung farblose, transparente Kristalle mit plättchenförmigem Habitus. Eines der Exemplare wurde für ein Röntgenbeugungsexperiment präpariert und auf dem IPDS vermessen.

Röntgenographische Charakterisierung

Nach Aufnahme des Datensatzes wiesen die Auslöschungsbedingungen eindeutig auf die Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ hin. Die Strukturlösung ergab die Lagen von drei Rb-, einem As- und drei S-Atomen in der asymmetrischen Einheit. In der nachfolgenden isotropen Verfeinerung konnten vier Differenzfouriermaxima N-Atomen zugeordnet werden. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur wurden die anisotropen Auslenkungsparameter der Atome zur Verfeinerung freigegeben. Die an den Stickstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden daraufhin in der Differenzfouriersynthese anhand des Abstandes zu ihren Bindungspartnern aufgefunden und isotrop verfeinert.

Tabelle 16 enthält die Daten zur Kristallstrukturanalyse.

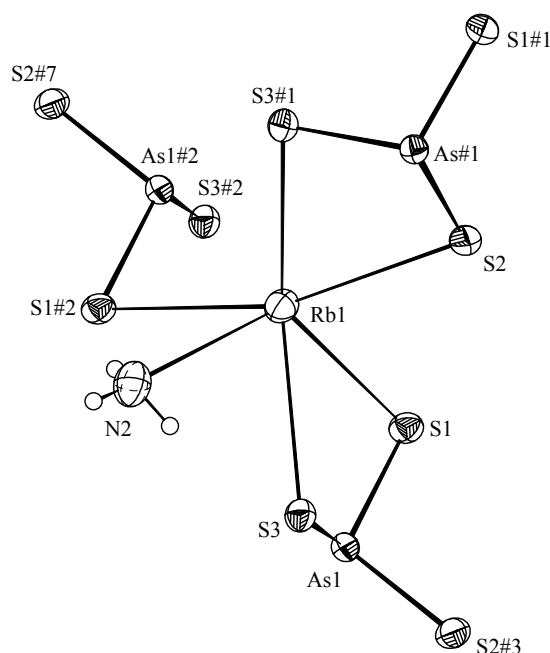
Anzahl der Frames	182
ϕ -Inkrement (°)	1.4
Belichtungszeit (min)/Frame	12
Kristallgröße (mm)	ca. 0.3 x 0.2 x 0.2
Meßtemperatur (K)	123
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
a (Å)	8.5337(7)
b (Å)	13.0243(8)
c (Å)	12.520(1)
β (°)	98.104(9)
Volumen (Å ³)	1377.7(2)
Z	4
M (g·mol ⁻¹)	495.7
ρ_c (g·cm ⁻³)	2.39
F (000)	928
μ (MoK α)(mm ⁻¹)	13.415
θ -Bereich (°)	2.27 - 25.90
Gesamtzahl der Reflexe	13501
Zahl der unabhängigen Reflexe (R_{int})	2673 (0.045)
Zahl der Parameter	148
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0165
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0343
R_1 (alle Daten)	0.0241
wR_2 (alle Daten)	0.0353
GooF	0.897
Restelektronendichte	0.626/-0.489

Tab. 16: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von Rb₃[AsS₃]·4NH₃

Strukturbeschreibung

Die Struktur von $\text{Rb}_3[\text{AsS}_3]\cdot 4\text{NH}_3$ kann als ein durch Wechselwirkung der Rb^+ -Kationen mit den $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anionen gebildetes Raumnetz beschrieben werden. Zusätzlich werden die Trithioarsenationen durch N-H-S-Wasserstoffbrückenbindungen in zwei Dimensionen miteinander verknüpft.

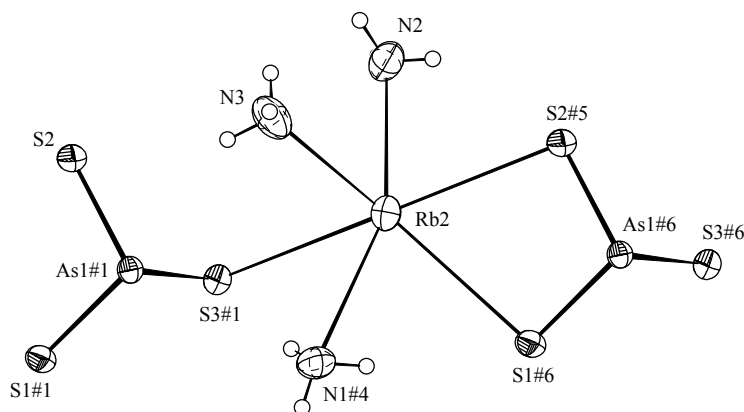
Zuerst sollen hier die jeweiligen koordinativen Umgebungen der drei Rb^+ -Kationen und des $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Ions aufgezeigt werden. Die Abb.33 bis 35 stellen die Koordinationssphären der drei symmetrieunabhängigen Rb-Atome, welche sämtlich auf allgemeinen Lagen der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ positioniert sind dar.



Rb1 - N2	3.167(3)
Rb1 - S1	3.4396(8)
Rb1 - S2	3.3314(7)
Rb1 - S3	3.4640(7)
Rb1 - S1#2	3.4953(7)
Rb1 - S3#1	3.4501(7)

Tab. 17: Abstände (Å) von Rb1 zu seinen nächsten Nachbarn

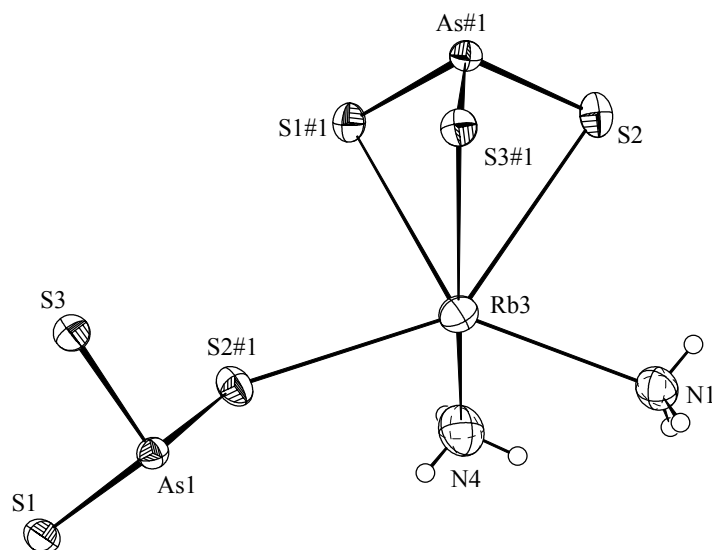
Abb. 33: ORTEP-Plot der koordinativen Umgebung von Rb1 (Ellipsoide mit 70 % Wahrscheinlichkeit)



Rb2 - N2	2.971(3)
Rb2 - N3	3.011(3)
Rb2 - N1#4	3.190(3)
Rb2 - S1#6	3.4012(8)
Rb2 - S2#5	3.3087(8)

Tab. 18: Abstände (Å) von Rb2 zu seinen nächsten Nachbarn

Abb. 34: ORTEP-Plot der koordinativen Umgebung von Rb2 (Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)



Rb3 - N1	3.041(3)
Rb3 - N4	3.062(3)
Rb3 - S2#1	3.3897(7)
Rb3 - S1#1	3.4308(7)
Rb3 - S3#1	3.2879(7)
Rb3 - S2	3.6302(7)

Tab. 19: Abstände (Å) von Rb3 zu seinen nächsten Nachbarn

Abb. 35: ORTEP-Plot der koordinativen Umgebung von Rb3 (Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome

#1 $x, -y+0.5, z+0.5$ #2 $-x, -y, -z+1$ #4 $-x, y+0.5, -z+1.5$

#5 $x+1, y, z$ #6 $x+1, -y+0.5, z+0.5$

Als Kriterium für das Vorliegen koordinativer Rb⁺-NH₃-Abstände wurde die Unterschreitung der Summe aus dem van der Waals-Radius des Stickstoffs (1.55 Å^[27]) und des Ionenradius des Rb⁺ bei achtfacher Koordination (1.75 Å^[18]) betrachtet. Der längste Abstand, dem so ein koordinativer Charakter zugesprochen wird, beläuft sich hier auf 3.190 Å. Der nächst größere Abstand beträgt 3.4012 Å und wird nicht mehr als koordinativ erachtet.

In der Literatur findet sich erstaunlicherweise nur ein Thioarsenatsalz des Rubidiums. Es handelt sich hierbei um Rb₂[As₈S₁₃]·H₂O, in dem über As₂S₃-Einheiten zu Schichten verknüpfte As₃S₃-Ringe vorliegen, wobei ein As-Atom des Ringes zusätzlich an ein terminales S-Atom gebunden ist, welches so als Ladungsträger fungiert. Die Autoren diskutieren koordinative Rb-S-Distanzen im Intervall zwischen 3.287 und 3.891 Å. In Rb₃[AsS₃]·4NH₃ liegen die Rb-S-Abstände, denen Wechselwirkungscharakter zugesprochen werden, im Bereich zwischen 3.2879 und 3.6302 Å.

Ähnlich wie beim Na₃[AsS₃]·6NH₃ werden die drei hier vorliegenden Rb⁺-Kationen in unterschiedlicher Weise durch die S-Atome der [AsS₃]³⁻-Anionen koordiniert. Rb1 besitzt die

meisten Schwefelkontakte: Es wird durch zwei komplexe Anionen in einer η^2 - und durch ein drittes in einer η^1 -artigen Weise koordiniert. Ein NH_3 -Molekül komplettiert die Ligandenumgebung des Rb1 , was zu einer Koordinationszahl von sechs führt.

Rb2 bildet nur drei Schwefelkontakte aus, wobei es durch zwei $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Einheiten koordiniert wird. Drei NH_3 -Moleküle füllen seine Koordinationssphäre auf, wodurch die Koordinationszahl dieses Rb^+ -Kations ebenfalls sechs beträgt.

Die bezüglich der Metall-Schwefel-Distanzen diskontinuierlichste Umgebung wird am Rb3 beobachtet. Hier liegt, wie an einem der drei pro Formeleinheit vorhandenen Na^+ -Ionen des $\text{Na}_3[\text{AsS}_3] \cdot 6\text{NH}_3$, eine gemischte η^1 - η^3 -Koordination durch zwei $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anionen vor. Findet die η^3 -Koordination zum Na^+ dort nahezu äquidistant statt, so wird hier mit 3.2879 Å der kürzeste, sowie mit 3.6302 Å der längste Rb-S -Abstand beobachtet. Auf Grund der zusätzlichen Wechselwirkung mit zwei NH_3 -Molekülen beträgt die Koordinationszahl des Rb3 ebenfalls sechs.

Das $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anion wird in dieser Struktur durch insgesamt sieben Rb^+ -Kationen koordiniert. Die Abstände variieren dabei zwar, wie oben gezeigt, mitunter stark, die Art der Koordinationen und die Zahl der Kontakte, die die einzelnen Schwefelatome zu den Rubidiumkationen ausbilden sind jedoch äquivalent.

Abb.36 stellt die Umgebung des $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anions durch die Rb^+ -Ionen dar.

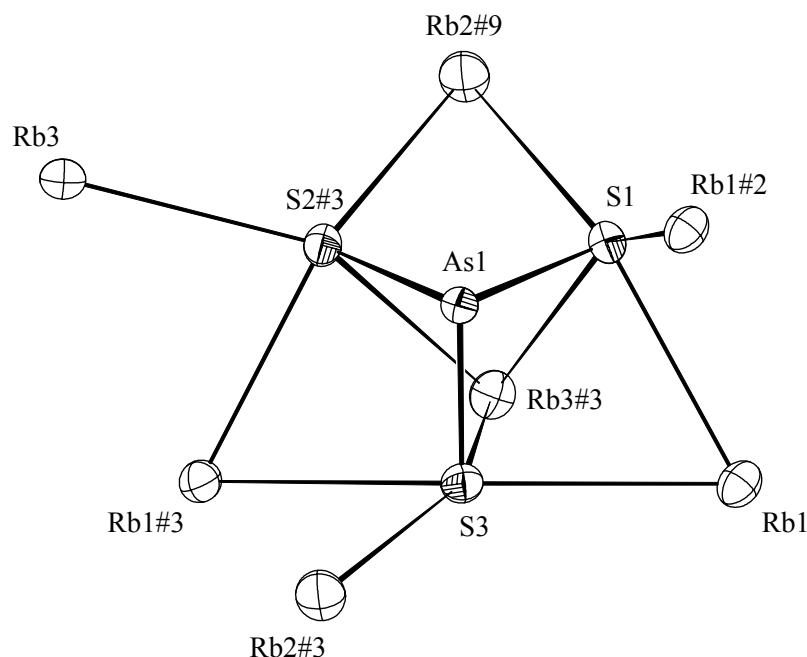


Abb. 36: Umgebung des $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anions durch Rb^+ -Kationen
(Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Tab. 20 faßt die des Anions zusammen.

As1 - S1	2.2586(7)	S1 - As1 - S2#3	103.96(3)
As1 - S2#3	2.2396(7)	S1 - As1 - S3	103.54(2)
As1 - S3	2.2673(7)	S2#3 - As1 - S3	102.96(3)

Tab.20: Abstände (Å) und Winkel (°) des AsS_3^{3-} -Anions in $\text{Rb}_3[\text{AsS}_3] \cdot 4\text{NH}_3$

Die hier vorliegenden As-S-Abstände sind mit denen im $\text{Na}_3[\text{AsS}_3] \cdot 6\text{NH}_3$ vergleichbar. Betragen sie dort durchschnittlich 2.2449 \AA , so berechnet sich die mittlere As-S-Distanz hier zu 2.2552 \AA , ist also lediglich um 0.01 \AA größer. Eine geringfügige Aufweitung des Anions im Vergleich zu dem in $\text{Na}_3[\text{AsS}_3] \cdot 6\text{NH}_3$ ist ebenfalls anhand der Winkel zu beobachten. Die S-As-S-Winkel sind hier im Schnitt 2° größer als dort. Diese nur geringfügigen Modifizierungen der Geometrie des komplexen Anions in verschiedener Umgebung, zeigt dessen erwartungsgemäße Funktion als strukturell starre Baueinheit an.

Eine Verknüpfung der Baugruppen zu höherdimensionalen Einheiten findet in dieser Verbindung auf zwei Arten statt:

Die Wechselwirkung der S-Atome mit den Rb^+ -Kationen führt zur Vernetzung in drei Dimensionen. Die Lücken, die dieses Netzwerk hinterläßt, werden durch NH_3 -Moleküle aufgefüllt. Zwei der pro Formeleinheit vorhandenen NH_3 -Moleküle wirken zwar als Rb^+ -Ionen miteinander verbrückende Liganden, diese Koordinationsweise wird jedoch nicht wie im $\text{Na}_3[\text{AsS}_3] \cdot 4\text{NH}_3$ repetiert, sondern führt nur zur Ausbildung einer lokal begrenzten Einheit.

Abb.37 stellt das aus Rb^+ - AsS_3^{3-} -Kontakten gebildete Raumnetz in zentralperspektivischer Ansicht dar, wobei die NH_3 -Moleküle aus Übersichtsgründen weggelassen wurden.

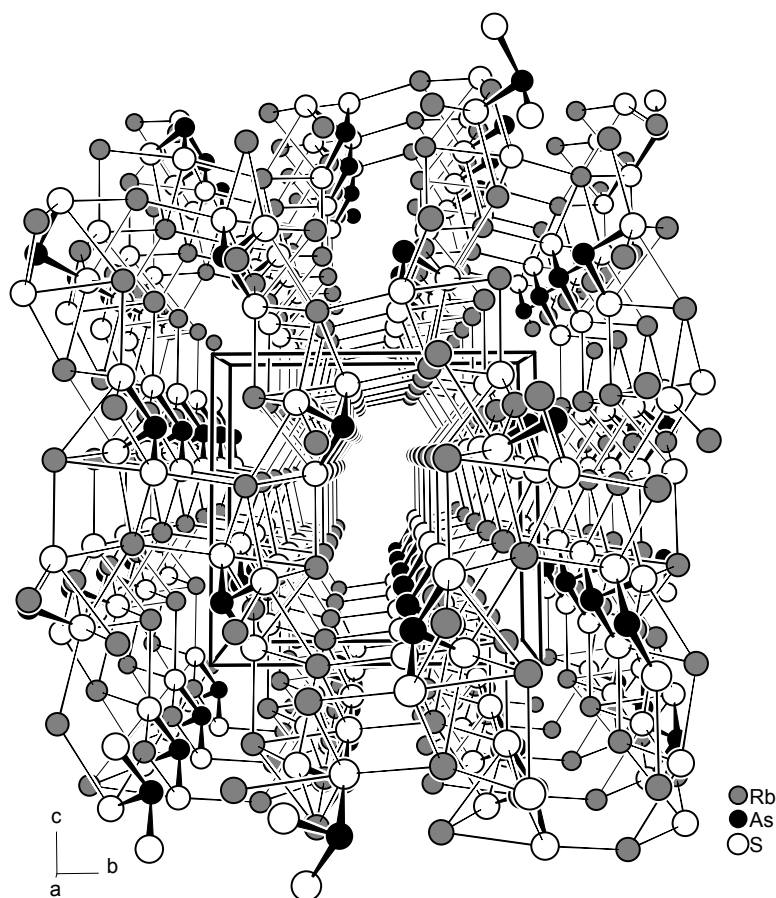


Abb. 37: Raumnetz aus Rb^+ -Kationen und $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anionen in $\text{Rb}_3[\text{AsS}_3] \cdot 4\text{NH}_3$

In die von diesem Netzwerk aufgespannten Hohlräume ragen die NH_3 -Moleküle, die Rb^+ -Kationen koordinierend, wobei eine Wechselwirkung zwischen NH_3 -Molekülen über Wasserstoffbrückenbindungen unterbleibt. Die strukturelle Bedeutung der Ammoniakmoleküle besteht in dieser Verbindung, außer zur Ergänzung der Koordinationssphäre der Rubidiumkationen, in der Funktion als Protonendonator in Wasserstoffbrückenbindungen mit den negativ geladenen S-Atome der $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Einheiten. Als Kriterien für das Vorliegen solcher Wasserstoffbrücken wurden wie im Falle des $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3]\cdot\text{NH}_3$, eine Unterschreitung der Summe aus den van der Waalsradien von Wasserstoff (1.2 Å) und Schwefel (1.8 Å) ^[27], sowie die Ausbildung eines N-H-S-Winkels größer 150° herangezogen. Das Ergebnis dieser Interpretation stimmt mit der überein, die eine Berechnung mit der "Calc H-Bond"-Option des Programms PLATON ergab. Als Resultat dieser Verknüpfungsweise werden dimere Einheiten aus jeweils zwei $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anionen gebildet, welche durch die verbrückende Wirkung von vier NH_3 -Molekülen generiert werden.

In Abb.38 wird eine solches Dimer dargestellt.

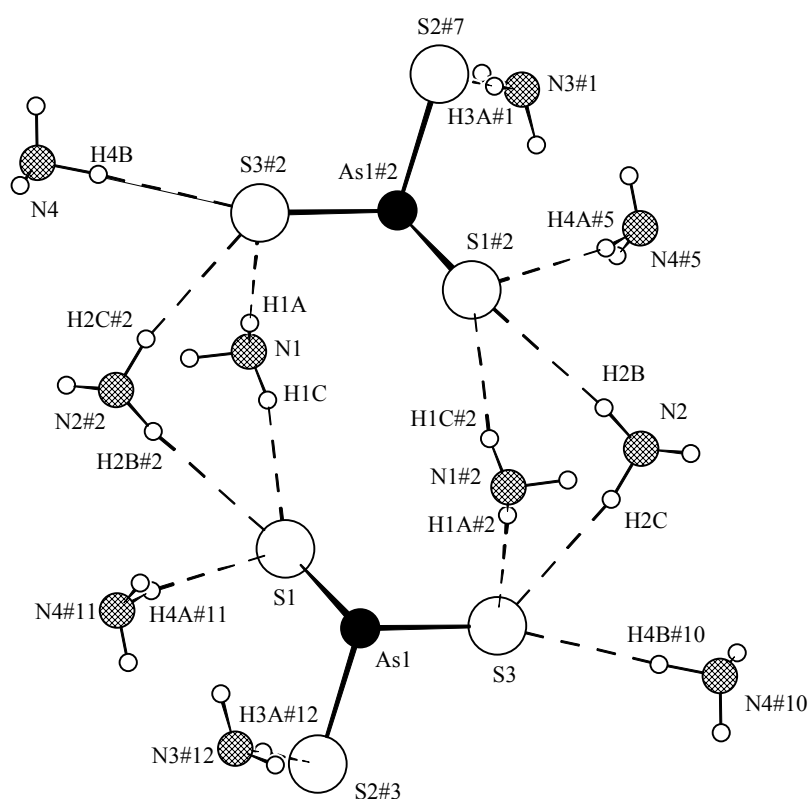


Abb. 38: Durch N-H-S-Wasserstoffbrückenbindungen gebildetes Dimer aus zwei $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anionen

Die H-S-Abstände umfassen den Bereich zwischen 2.578 und 2.841 Å, die N-H-S-Winkel der Wasserstoffbrücken liegen zwischen 155.6 und 177.3°. Auf Grund seiner Lage im Symmetriegerüst der Raumgruppe $P2_1/c$ weist diese Baugruppe Inversionssymmetrie auf. Tab. 21 faßt daher nur die einzelnen Abstände und Winkel der Wasserstoffbrücken, die zu einem symmetrieunabhängigen $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anion ausgebildet werden zusammen. Aufgeführt werden dabei auch die zugehörigen N-S-Distanzen.

H4A#11 - S1	2.841(7)	N4#11 - H4A#11 - S1	168.7
N4#11 - S1	3.718(8)	N2#2 - H2B#2 - S1	168.0
H2B#2 - S1	2.839(3)	N1 - H1C - S1	155.6
N2#2 - S1	3.779(3)	N1#2 - H1A#2 - S3	168.0
H1C - S1	2.782(3)	N2 - H2C - S3	165.1
N1 - S1	3.547(5)	N4#10 - H4B#10 - S3	177.3
H1A#2 - S3	2.678(2)	N3#12 - H3A#12 - S2#3	167.3
N1#2 - S3	3.590(2)		
H2C - S3	2.634(14)		
N2 - S3	3.528(18)		
H4B#10 - S3	2.578(1)		
N4#10 - S3	3.530(1)		
H3A#12 - S2#3	2.804(2)		
N3#12 - S2#3	3.630(2)		

Tab. 21: Abstände (Å) und Winkel (°) des durch Wasserstoffbrücken gebildeten Dimers in $\text{Rb}_3[\text{AsS}_3] \cdot 4\text{NH}_3$

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome

#2 -x, -y, -z+1 #10 x+1, -y+0.5, z-0.5 #11 -x-1, -y, -z+1

#12 -x, y-0.5, -z+0.5

Aus der Abbildung und der tabellarischen Aufstellung ist ersichtlich, daß zu S1 und S3 jeweils drei Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, zu S2 jedoch nur eine. Die Bildung des Dimers aus zwei $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anionen wird zwischen den Atomen S1 und S3 bewirkt, wobei die Moleküle $\text{NH}_3(1)$ und $\text{NH}_3(2)$ diese miteinander verknüpfen. Durch das Inversionszentrum wird diese Wechselwirkung dupliziert, so daß insgesamt acht Wasserstoffbrückenbindungen am Zustandekommen der Einheit beteiligt sind.

$\text{NH}_3(3)$ ist das einzige Ammoniakmolekül mit nur einer Donorfunktion. Diese wird zum hinsichtlich des Wasserstoffbrückenbindungssystems einfach koordinierten S2 ausgebildet.

Die dimeren Einheiten sind nun über $\text{NH}_3(4)$ und drei seiner Symmetrieäquivalenten mit vier weiteren dieser Baugruppen verbunden (s. Abb. 39).

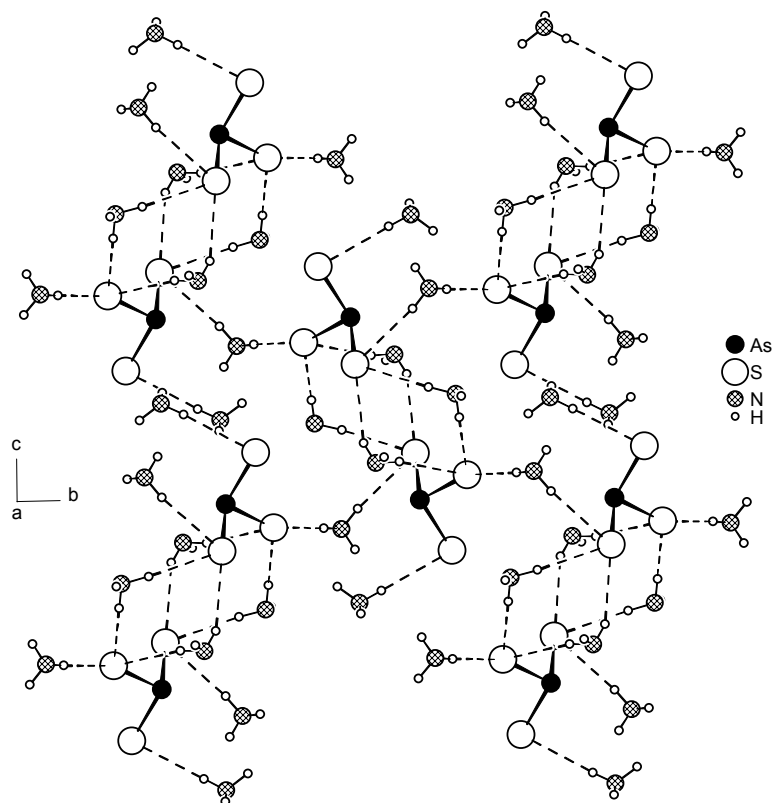


Abb. 39: Verknüpfungsweise der dimeren Einheiten in $\text{Rb}_3[\text{AsS}_3] \cdot 4\text{NH}_3$ zu ausgedehnten Schichten

Durch Fortführung dieses supramolekularen Verknüpfungsschemas werden in der bc-Ebene zweidimensional ausgedehnte Teilstrukturen von $\text{Rb}_3[\text{AsS}_3] \cdot 4\text{NH}_3$ gebildet.

Abb. 40 zeigt entlang der c-Richtung zwei dieser Schichten.

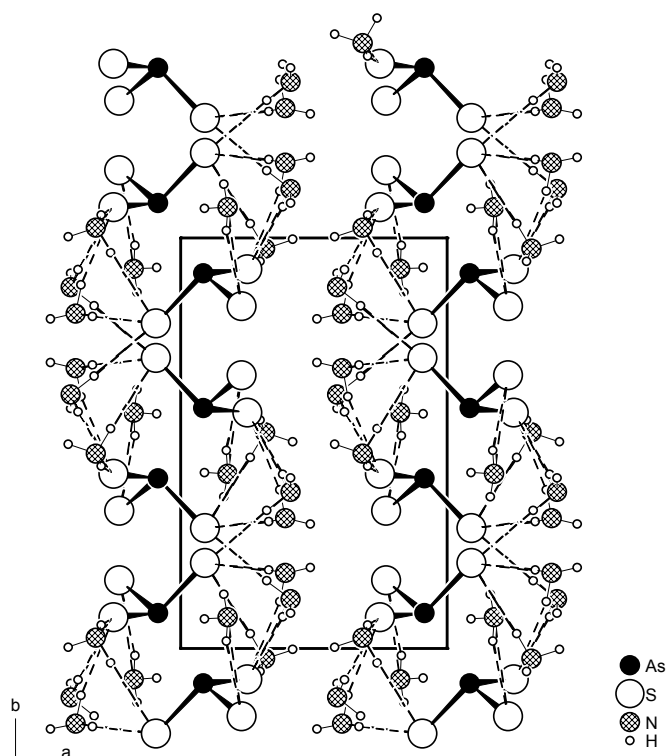


Abb. 40: Durch Wasserstoffbrücken generierte Schichten in $\text{Rb}_3[\text{AsS}_3] \cdot 4\text{NH}_3$

3.3.4 $\text{Rb}_7[\text{AsSe}_3]_2\text{OH}\cdot 14\text{NH}_3$

Darstellung

In den einen Schenkel eines U-Rohrs wurden 236 mg (0.3 mmol) Rb_3As_7 vorgelegt. Der andere wurde daraufhin mit 32 mg (0.4 mmol) Se beschickt. In das Reaktionsgefäß wurden bei 77 K ca. 20 ml NH_3 einkondensiert. Nach mehrwöchiger Lagerung im Tiefkühlschrank bei 238 K waren in beiden Schenkeln zahlreiche gold-gelbe oktaedrisch geformte Kristalle in der Lösung gewachsen. Ein Exemplar wurde für eine Röntgenstrukturanalyse präpariert und auf dem IPDS vermessen.

Röntgenographische Charakterisierung

Die Indizierung der im Orientierungsmodus erfassten Reflexe gelang mit einer kubischen Elementarzelle. Der daraufhin aufgenommene Datensatz wies Auslöschungsgesetze auf, die auf das Vorliegen der Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}$ schließen ließen. Eine Strukturlösung gelang in dieser Raumgruppe und ergab die Lagen von zwei Rb-, einem As- und einem Se-Atom in der asymmetrischen Einheit. Die nach der isotropen Verfeinerung dieser Atome errechnete Differenzfouriersynthese ergab die Lagen von drei symmetrieunabhängigen N-Atomen. Nach Verfeinerung dieses Modells hinterblieb in der Differenzfouriersynthese ein Maximum im Abstand von 2.84 Å zu einem der zwei kristallographisch unabhängigen Rb-Atome. Da bei Betrachtung der Ladungsbilanz dem Modell noch vier negative Ladungen fehlten und das Elektronendichtemaximum auf einer vierzähligen Lage positioniert war, mußte es sich bei dem Maximum um ein einfach negativ geladenes Anion handeln. Der Abstand von 2.84 Å zum Rb-Atom ließ auf das Vorliegen eines Elements aus der zweiten Periode schließen. Das Vorhandensein eines F^- -Ions war nach Art der Präparation unwahrscheinlich und konnte auch durch eine EDX-Analyse widerlegt werden. Als Träger der negativen Ladung kam daraufhin nur noch ein NH_2^- - oder ein OH^- -Anion in Frage. Die Verfeinerung als N-Atom führte zu einem unsinnig niedrigen Wert für den isotropen Auslenkungsparameter. Bei der Verfeinerung als O-Atom wurde zwar ebenfalls ein relativ niedriger Wert für diese Größe erhalten, dieser war jedoch mit $7\cdot 10^{-3} \text{ Å}^2$ im Bereich des physikalisch Sinnvollen.

Folgende Hinweise stützen die Hypothese, daß es sich trotz des kleinen Auslenkungsparameters um ein OH^- -Ion als Träger der negativen Ladung handeln könnte: Das Teilchen zentriert in der Struktur einen Oktaeder aus Rb^+ -Ionen im Abstand von 2.84 Å, ist also von sechs Atomen dieser Sorte umgeben. Für dieses Rb^+ -Kation wird eine Koordinationszahl von acht ermittelt. Die Summe aus dem Wirkungsradius eines OH^- -Ions der Koordinationszahl sechs (1.19 Å) und dem eines Rb^+ der Koordinationszahl acht (1.75 Å) ergibt 2.94 Å^[18] ist also mit dem hier gefundenen Abstand vergleichbar.

Durch Sauerstoff zentrierte Oktaeder aus Rb-Atomen liegen in den Suboxiden dieses Elements vor. Vergleicht man z.B. im Rb_9O_2 die Hauptdiagonalelemente des Tensors der anisotropen Auslenkungsparameter der vorhandenen Atome miteinander, so erkennt man, daß

diese Werte für die zwei kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffatome dort ebenfalls sehr niedrig sind (kleinster Wert für das eine $5.4 \cdot 10^{-3}$, für das andere $7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$), während sie für die Rb-Atome im erwarteten Bereich liegen (ca. 10^{-2} bis $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2$)^[39]. Diese Beobachtung wird auch in anderen Suboxiden der Elemente Rb und Cs gemacht. Eine Erklärungsansatz für diese Beobachtungen besteht darin, daß die zentrierenden Teilchen stark an ihren Ort fixiert sind. Die kristallographische Lage des hier womöglich vorhandenen OH⁻-Anions (s. Abschnitt zur Strukturbeschreibung) ist nicht vereinbar mit seinem eigentlich hantelförmigen Bau. Falls es sich hier tatsächlich um solch eines handeln sollte, muß von einer auch noch bei der tiefen Meßtemperatur aktive Rotation um seine Lage ausgegangen werden (vielleicht wird diese dynamische Fehlordnung bei noch tieferen Temperaturen eingefroren. Eine Symmetrierniedrigung der Kristallstruktur würde dann tatsächlich auf das Vorliegen eines OH⁻ hindeuten). Für eine Auslenkung aus dieser Lage besteht jedoch auf Grund des idealen, gleichförmigen Abstands zu sechs Rb⁺-Ionen keine Veranlassung.

Die eindeutige Zuordnung der gefundenen Elektronendichte, die auf Grund der Einhaltung der Elektroneutralität einem negativ geladenen Anion zugeschrieben werden muß, ist nicht möglich. Indizien, wie der Abstand zu sechs Rb⁺-Kationen, sowie die oben beschriebenen Beobachtungen, welche bei den Suboxiden der Elemente Rb und Cs gemacht wurden und die sich mit den hier gemachten decken, werden hier vorläufig mit dem Vorliegen eines OH⁻-Ions gedeutet. Dieses könnte aus vorhandenen Wasserspuren gebildet worden sein.

Anhand dieses isotrop verfeinerten Modells wurde eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen. Nach einer anisotropen Verfeinerung der Atome konnten alle an den N-Atomen gebundenen H-Atome der Differenzfouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert werden.

Tabelle 22 enthält die kristallographischen Werte der Strukturbestimmung.

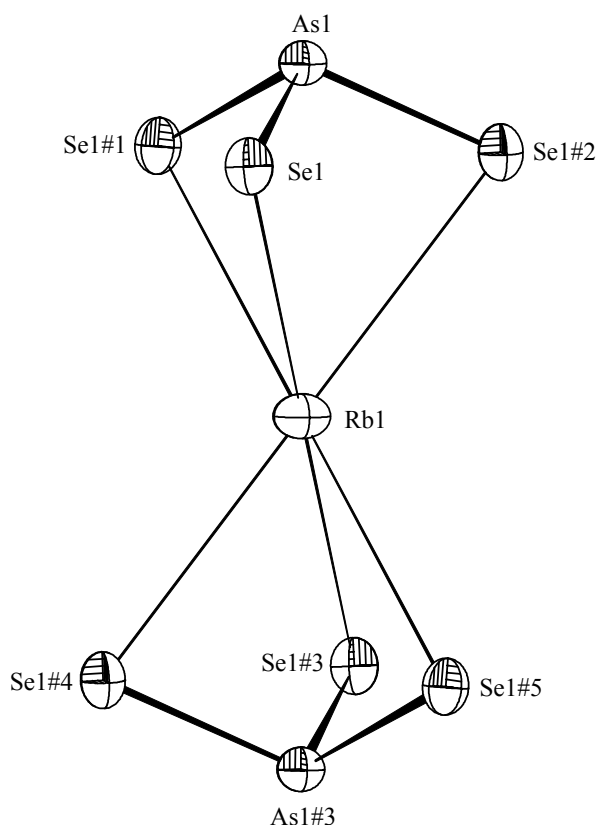
Anzahl der Frames	107
ϕ -Inkrement ($^{\circ}$)	1.0
Belichtungszeit (min)/Frame	20
Kristallgröße (mm)	ca. 0.2 x 0.2 x 0.2
Meßtemperatur (K)	123
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$\text{Pa } \bar{3}$ (Nr.205)
a_1, a_2, a_3 (\AA)	15.8133(6)
Volumen (\AA^3)	3954.3(3)
Z	4
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	984.2
ρ_c ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.480
$F(000)$	2708
μ ($\text{MoK}\alpha$) (mm^{-1})	15.794
θ -Bereich ($^{\circ}$)	2.23 - 28.02
Gesamtzahl der Reflexe	19095
Zahl der unabhängigen Reflexe (R_{int})	1597 (0.0604)
Zahl der Parameter	75
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0202
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0371
R_1 (alle Daten)	0.0378
wR_2 (alle Daten)	0.0394
GooF	0.848
Restelektronendichte ($\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$)	1.199/-0.312

Tab. 22: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $\text{Rb}_7[\text{AsSe}_3]_2\text{OH}\cdot 14\text{NH}_3$

Strukturbeschreibung

Die Struktur des $\text{Rb}_7[\text{AsSe}_3]_2\text{OH}\cdot 14\text{NH}_3$ besteht aus zwei verschiedenen Baugruppen, die durch $\text{Rb}^+ \text{-} \text{Se}^-$ -Kontakte und N-H-Se-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind. Beide dieser Einheiten konstituieren sich aus der Umgebung der beiden Teilchen, die die höchste Lagesymmetrie in der Kristallstruktur besitzen.

Die erste Baueinheit wird durch die η^3 -Koordination der Se-Atome zweier $[\text{AsSe}_3]^{3-}$ -Anionen an eines der beiden kristallographisch unabhängigen Rb^+ -Ionen gebildet. Rb1 ist auf der Lage 4a in $\text{Pa}\bar{3}$ positioniert (vier $\bar{3}$ -Achsen, deren Inversionszentren in 0,0,0, 1/2,0,1/2, 0,1/2,1/2, 1/2,1/2,0 liegen). Auf Grund dieser Lagesymmetrie resultiert für dieses Atom eine trigonal antiprismatische Umgebung durch sechs Se-Atome (Abbildung 41).



As1 - Se1 2.3831(4)

Rb1 - Se1 3.5341(4)

3 x Se1 - As1 - Se1 104.36(2)

Tab. 23: Die wichtigsten Abstände (Å) und Winkel (°) in der $\text{Rb}[\text{AsSe}_3]_2$ -Einheit

Symmetrioperationen zur Generierung
äquivalenter Atome

#1 $-z+0.5, -x+1, y-0.5$ #2 $-y+1, z+0.5, -x+0.5$

#3 $-x+1, -y+1, -z$ #4 $y, -z+0.5, x-0.5$

#5 $z+0.5, x, -y+0.5$

Abb. 41: ORTEP-Plot der koordinativen Umgebung von Rb1 durch zwei $[\text{AsSe}_3]^{3-}$ -Anionen (Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Auf Grund der kristallographischen Lagesymmetrie des As-Atoms (Position auf den dreizähligen Achsen) besitzt das $[\text{AsSe}_3]^{3-}$ -Anion hier ideale C_{3v} -Symmetrie. Abstände und Winkel sind mit denen des $[\text{AsSe}_3]^{3-}$ -Molekülanions in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3]\cdot\text{NH}_3$ vergleichbar (s.Tab. 9 in Kap.3.3.1).

Auch der $\text{Rb}^+ - \text{Se}^-$ -Abstand liegt in einem aus anderen Verbindungen bekannten Bereich. In Rb_3AsSe_4 beispielsweise, in dem zwei kristallographisch unabhängige Rb^+ -Kationen jeweils von fünf, bzw. sieben Se^- koordiniert werden beträgt er im Mittel 3.510 bzw. 3.555 Å.

Das OH^- -Ion stellt das zentrale Teilchen der zweiten Baueinheit in der Kristallstruktur des $\text{Rb}_7[\text{AsSe}_3]_2\text{OH} \cdot 14\text{NH}_3$ dar. Es besetzt die Lage 4b, die ebenfalls Inversionszentren der in $\text{Pa}\bar{3}$ vorhandenen dreizähligen Drehinversionsachsen entspricht (in $1/2, 1/2, 1/2$, $0, 1/2, 0$, $1/2, 0, 0$, $0, 0, 1/2$). Umgeben wird es in einem Abstand von 2.8394(3) Å von sechs Rb^+ -Ionen, die aus dem zweiten kristallographisch unabhängigen Rb-Atom generiert werden. Die Abstände zwischen allen benachbarten Rb-Atome sind dabei gleich lang (4.062 Å), so daß das Koordinationspolyeder um OH^- nahezu ideale Oktaedersymmetrie besitzt. Dieses zentrierte Oktaeder wird durch eine NH_3 -Ligandensphäre umgeben, die aus drei kristallographisch unterscheidbaren NH_3 -Molekülen erzeugt wird. Die Symmetrieäquivalenten von zwei dieser Moleküle wirken dabei in einer jeweils drei der Rb^+ -Ionen koordinierenden μ^3 -Weise, wodurch alle Flächen des Oktaeders überkappt werden. Zusätzlich wird jedes Rb^+ -Ion durch ein weiteres nicht verbrückend wirkendes NH_3 -Molekül koordiniert (Abb. 42).

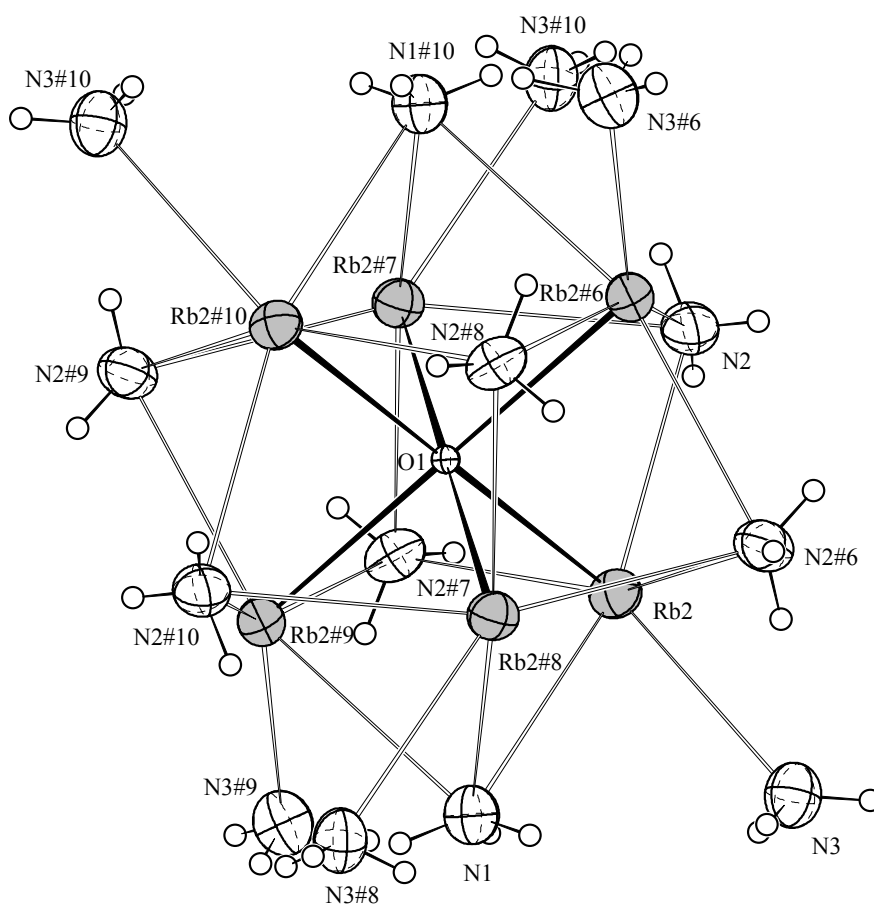


Abb. 42: ORTEP-Plot der zweiten grundlegenden Baueinheit in $\text{Rb}_7[\text{AsSe}_3]_2\text{OH} \cdot 14\text{NH}_3$ (Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome
 #6 $-z+1, -x+1, -y+1$ #7 $-y+1, -z+1, -x+1$ #8 y, z, x #9 z, x, y #10 $-x+1, -y+1, -z+1$

Die $\text{Rb}^+\text{-NH}_3$ -Abstände belaufen sich auf 3.134 bis 3.229 Å, wobei das einfach koordinierende NH_3 -Molekül erwartungsgemäß die geringste Distanz aufweist. Diese Werte sind u.a. vergleichbar mit denen im $\text{Rb}_3[\text{AsS}_3]\cdot 4\text{NH}_3$ (s. Kap. 3.3.3).

Die OHRb_6 -Einheit wird insgesamt durch die 14 pro Formeleinheit vorhandenen NH_3 -Moleküle umgeben. Dabei wird jedes Rb^+ -Kation jeweils durch vier überbrückende und ein terminales Ammoniakmolekül koordiniert.

In Abbildung 43 wird die Einheit in einer etwas übersichtlicheren Weise noch einmal dargestellt. Eingezeichnet ist dort die neben den Ionen-Ionen- und Ionen-Dipolwechselwirkungen ebenfalls vorhandene Wasserstoffbrückenbindung zwischen $\text{NH}_3(3)$ und $\text{NH}_3(2)$.

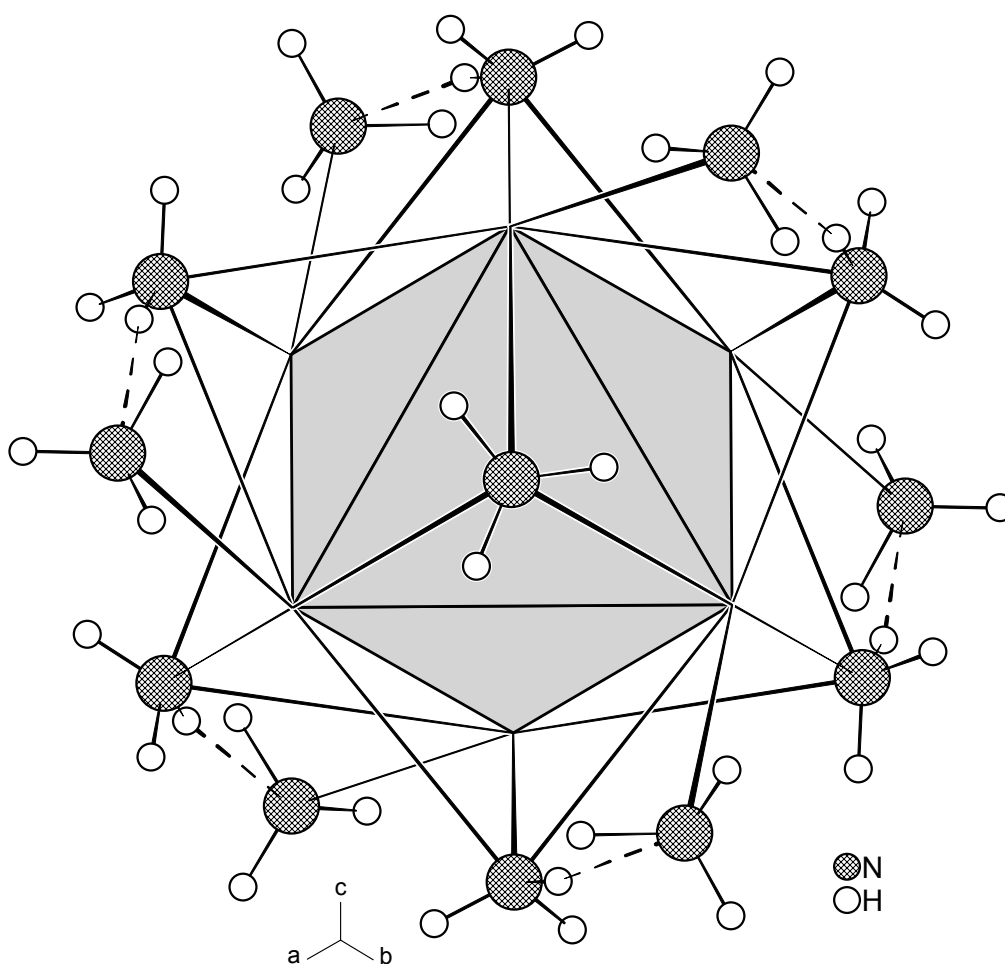


Abb. 43: Blick auf die zweite Baueinheit in $\text{Rb}_7[\text{AsSe}_3]_2\text{OH}\cdot 14\text{NH}_3$ in 111-Richtung (OHRb₆-Oktaeder in Polyederdarstellung)

Um die zusätzliche Stabilisierung durch die H-Brückenbindung wirkungsvoll zu erreichen, ist das terminal mit dem Oktaeder verbundene NH_3 -Molekül zum als H-Brückendonor wirkenden NH_3 geneigt.

Abbildung 44 stellt diese H-Brücke anhand von zwei auf diese Weise miteinander wechselwirkenden NH_3 -Moleküle dar.

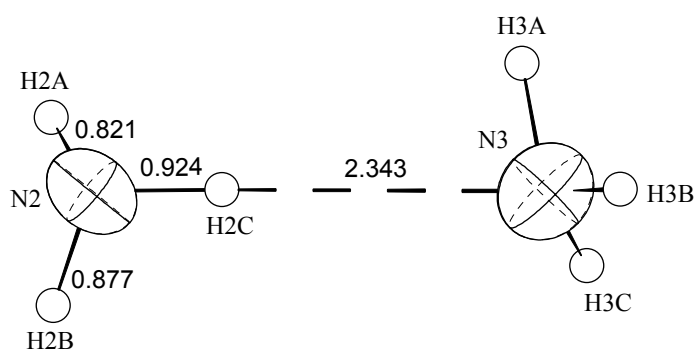


Abb. 44: H-Brückenbindung zwischen $\text{NH}_3(2)$ und $\text{NH}_3(1)$
(Abstände in Å)

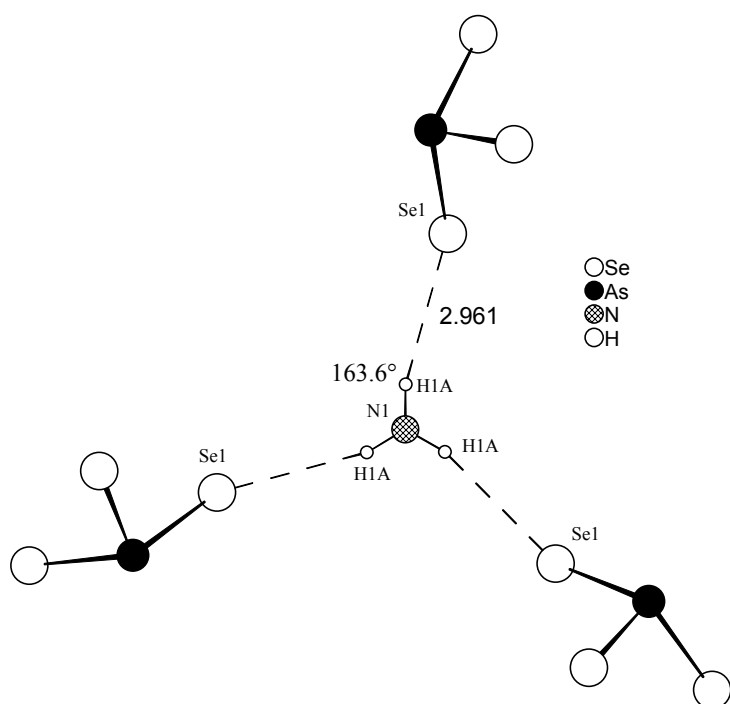
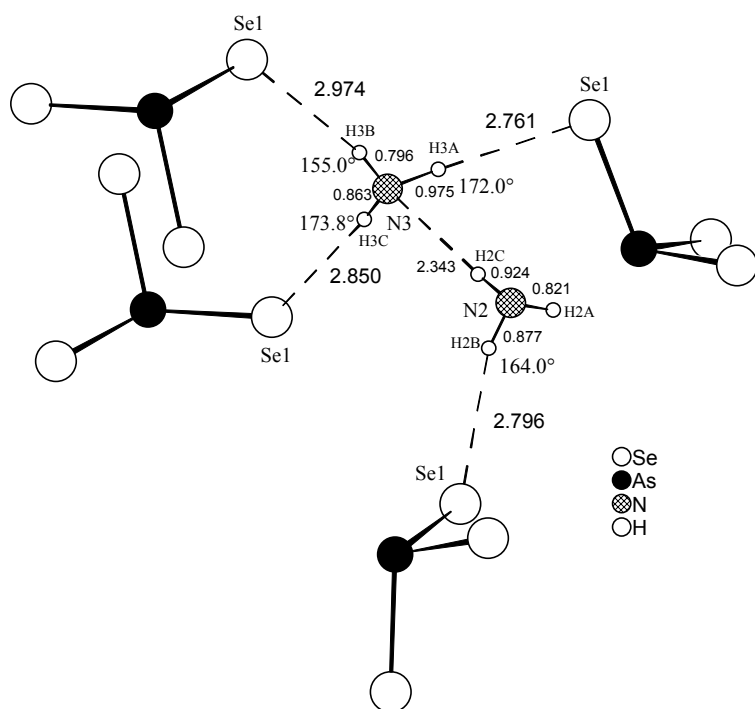
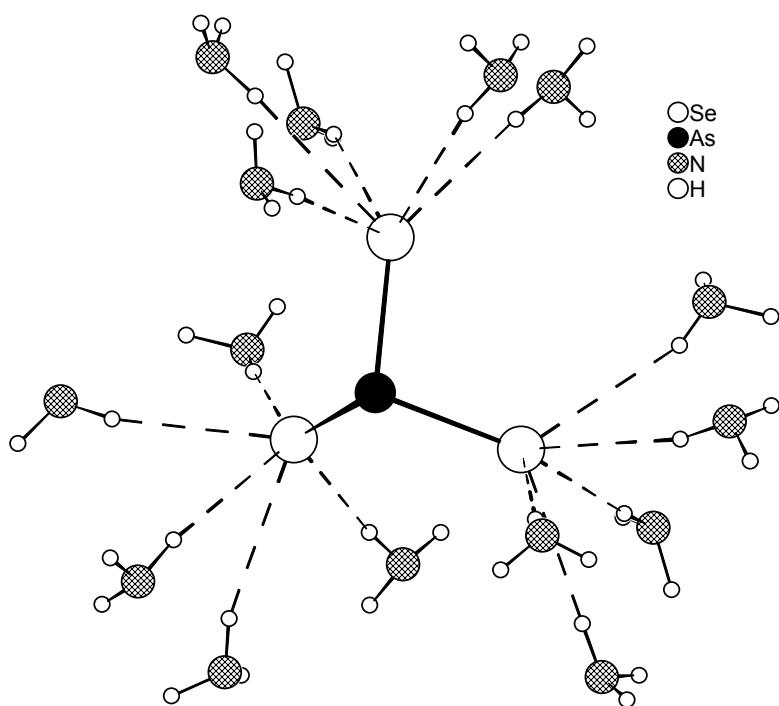
Die Länge der H-Brücke, sowie der Winkel zwischen $\text{N}2$, $\text{H}2\text{C}$ und $\text{N}3$ von 168.7° liegen in einem für diese Wechselwirkung typischen Bereich (s. Kap. 3.2.1 und 3.3.2). Neben diesen geometrischen Parametern, die auf direkte Weise mit der vorhandenen H-Brückenbindung zusammenhängen, sind auch Wirkungen dieser Bindung erkennbar, welche durch diese indirekt bedingt sind. So macht sich die durch die H-Brückenbindung verursachte Schwächung der kovalenten

Bindung zwischen $\text{N}2$ und $\text{H}2\text{C}$ in einer signifikanten Verlängerung um ca. 0.1 Å gegenüber den beiden anderen Bindungen, welche sich in geringfügigerem Maße voneinander unterscheiden, bemerkbar (s. Abbildung).

Die N-H-N-Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert die beschriebene Baueinheit intramolekular. Eine weitere Art von Wasserstoffbrückenbindung stellt eine der beiden Wechselwirkungen dar, durch die die beiden Einheiten miteinander zur dreidimensionalen Struktur verknüpft werden.

Von den drei kristallographisch unabhängigen NH_3 -Molekülen gehen insgesamt sieben H-Brücken zu den Se-Atomen der $[\text{AsSe}_3]^{3-}$ -Anionen aus. Da $\text{NH}_3(1)$ auf einer dreizähligen Drehachse liegt, sind die von diesem Molekül ausgehenden Wasserstoffbrücken symmetrieäquivalent. Es liegen demnach fünf kristallographisch unterschiedliche N-H-Se-Wasserstoffbrückenbindungen vor.

Die folgenden Abbildungen stellen diese sekundären Wechselwirkungen dar. Angegeben sind zudem die wichtigsten Abstände und Winkel dieser Verknüpfungsmuster.

Abb. 45: Von $\text{NH}_3(1)$ ausgehende H-BrückenAbb. 46: Von $\text{NH}_3(2)$ und $\text{NH}_3(3)$ ausgehende H-BrückenAbb. 47: Zu einem $[\text{AsSe}_3]^{3-}$ -Anion ausgebildete H-Brücken

Die beobachteten H-Se-Abstände und N-H-Se-Winkel sind mit denen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3] \cdot \text{NH}_3$ (s. Kap. 3.3.1) vergleichbar. Bei Vergleich der einzelnen Bindungsparameter zeigt sich eine Auswirkung der Stärke der N-H-Se-Brückenbindung auf die der kovalenten Bindung zwischen N- und H-Atomen: $\text{NH}_3(3)$ fungiert als dreifacher Donor für N-H-Se-Wasserstoffbrücken. Dabei ist diese hinsichtlich des Atoms H3B am schwächsten ausgeprägt (größter H-Se-Abstand, kleinster N-H-Se-Winkel). Die sekundäre Wechselwirkung wirkt sich

folgerichtig am geringsten auf die Bindung zwischen N3 und diesem Atom aus (kleinster N-H-Abstand). Die Distanz zwischen H3A und Se1 ist am kleinsten und der N3-H3A-Se1-Winkel ist der zweitgrößte in diesem Bindungsmuster. Die daraus ableitbare Stärke der H-Brücke bewirkt eine Schwächung der Bindung zwischen N3 und H3A. Diese ist aus dem Bindungsabstand zwischen den Atomen ersichtlich, welcher mit 0.975 Å den längsten der vorhandenen N-H-Abstände darstellt.

NH₃(2) wirkt mit H2C als Donor in einer N-H-N-, sowie mit H2B in einer N-H-Se-Wasserstoffbrückenbindung. Die zu erwartende unterschiedliche Stärke dieser Wechselwirkungen und der daraus resultierende unterschiedliche Einfluß auf die kovalenten N-H-Bindungen ist klar an den entsprechenden Werten erkennbar (s. Abb. 46). H2A ist als einziges H-Atom nicht Bestandteil einer H-Brücke. Es weist damit den geringsten N-H-Bindungsabstand in diesem Molekül auf.

Rb⁺-Se⁻-Kontakte stellen die zweite Verknüpfungsweise der beiden vorgestellten Baueinheiten dar. Die Rb⁺-Ionen der OHRb₆-Oktaeder werden von jeweils zwei Se-Atomen eines [AsSe₃]³⁻-Anions in einer η²-Weise koordiniert. Aus der Kristallsymmetrie folgt, daß jede [AsSe₃]-Gruppierung drei Rb⁺-Ionen, welche jeweils verschiedenen OHRb₆-Oktaedern angehören, koordiniert. Die gesamte Rb[AsSe₃]₂-Einheit wird also auf diese Weise mit sechs Einheiten der anderen Gruppe verknüpft (Abb. 48). Der Rb(2)⁺-Se⁻-Abstand beträgt 3.5446(4) Å und ist im Vergleich zum Abstand zwischen Rb(1)⁺ und Se⁻ nur geringfügig länger als dieser (vergl. Tab. 23).

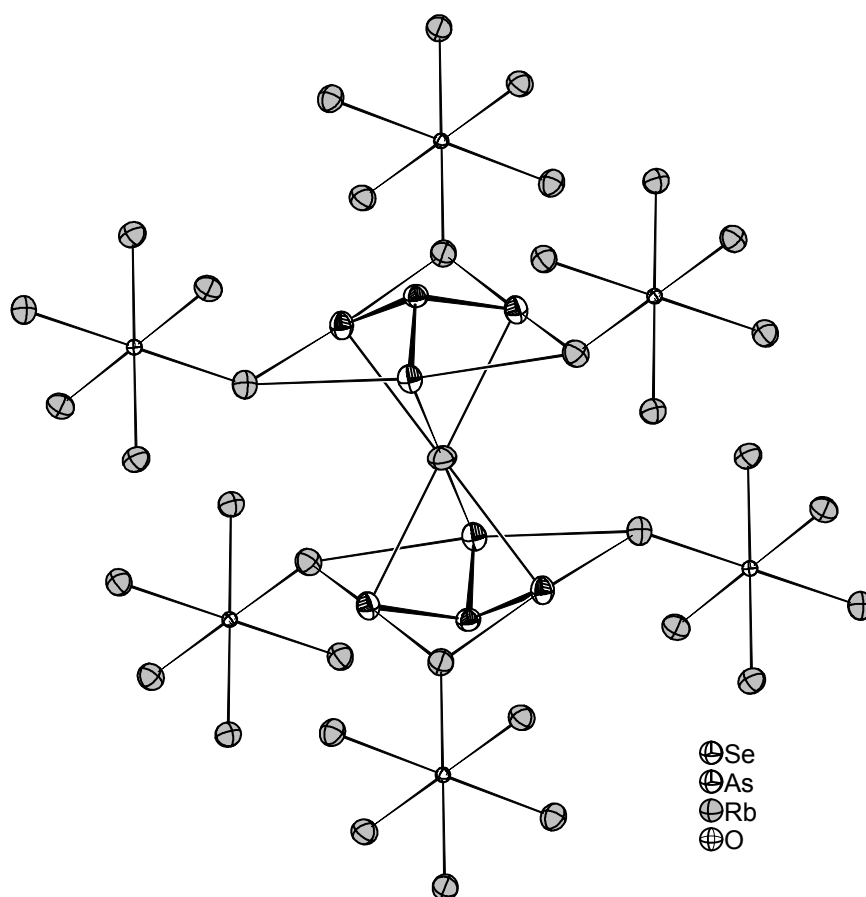


Abb. 48: Koordinative Umgebung einer Rb[AsSe₃]₂-Einheit durch sechs OHRb₆-Gruppierungen

Die bis hier gemachten Beobachtungen zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die Struktur des $\text{Rb}_7[\text{AsSe}_3]_2\text{OH}\cdot 14\text{NH}_3$ aus der dreidimensional ausgedehnten Verknüpfung zweier komplexer Grundbausteine ergibt. Die $\text{Rb}[\text{AsSe}_3]_2$ -Einheit besitzt die Form eines in Richtung der dreizähligen Drehinversionsachse gedehnten, durch As-Atome zweifach überdachten trigonalen Antiprismas, während die $\text{OHRb}_6(\text{NH}_3)_{14}$ -Einheit einen isometrischen Körper darstellt.

Abbildung 49 stellt die Packung dieser Baugruppen in der Elementarzelle dar. Aus Übersichtlichkeitsgründen werden die NH_3 -Moleküle, die das OHRb_6 -Oktaeder umgeben, weggelassen. Die Baueinheiten werden durch ihre Polyeder repräsentiert.

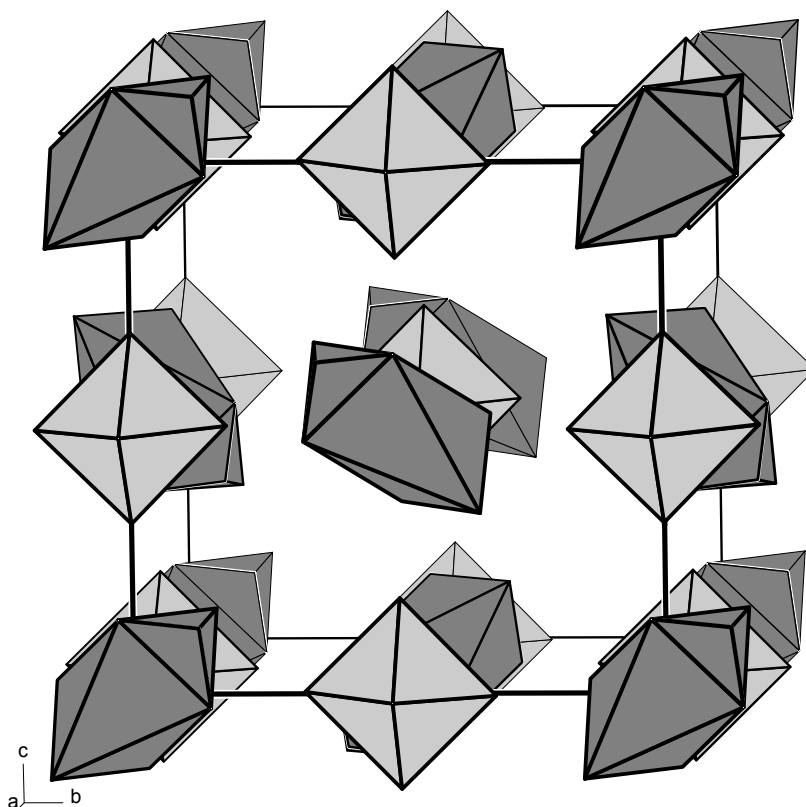


Abb. 49: Packung der zwei grundlegenden Baueinheiten in $\text{Rb}_7[\text{AsSe}_3]_2\cdot 14\text{NH}_3$

Daß die Zuordnung der vorhandenen Komponenten zu zwei Grundeinheiten seine Berechtigung besitzt, zeigt die hohe Symmetrie der Kristallstruktur. Trotz der komplizierten Verknüpfungsweise dieser Körper, wird durch deren Packung ein einfacher Strukturtyp verwirklicht. Die Symmetrie der Struktur, sowie die Lagebesetzung durch bestimmte Atome entsprechen der Packung eines Fe(II) mit einem S_2^{2-} -Anion im Pyrit. Die Positionen der Fe-Atome werden dabei von OH^- -Anionen, die der S-Atome werden durch As als Enden der hier vorliegenden Hanteln, welche wie im Pyrit parallel zur Raumdiagonalen ausgerichtet sind,

besetzt. Abbildung 50 stellt die Anordnung der Teilchen in auf die eben genannten Bausteine reduzierter Form dar. Die Analogie der Struktur zu der des Pyrit wird dadurch deutlicher.

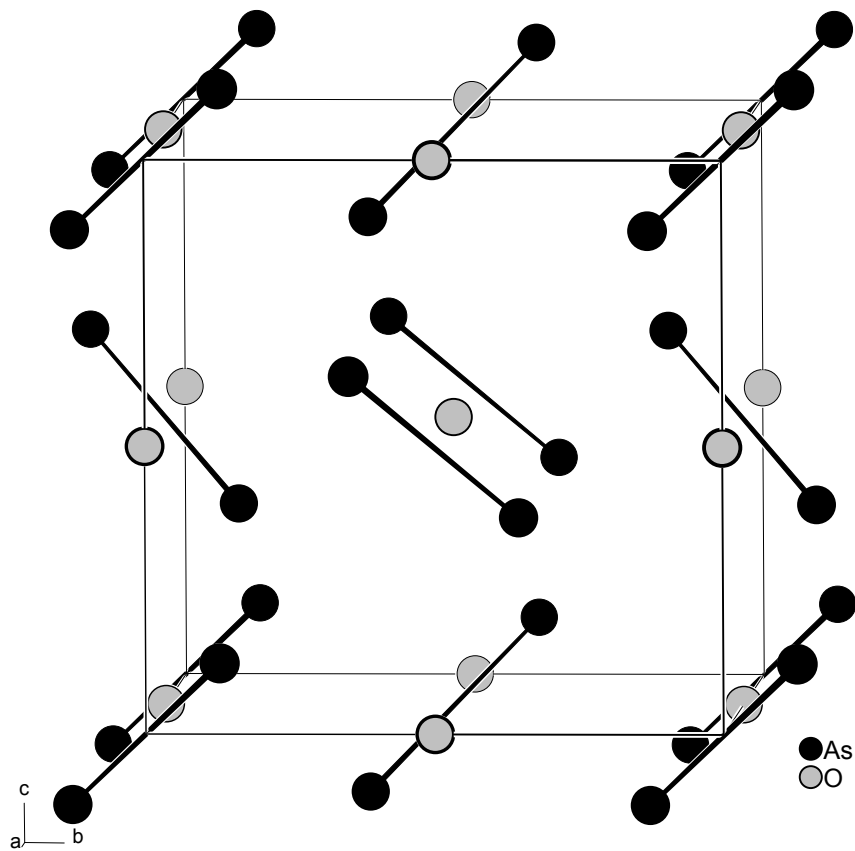


Abb. 50: Besetzte Atomlagen in $\text{Rb}_7[\text{AsSe}_3]_2\text{OH}\cdot 14\text{NH}_3$, die denen im Pyrit entsprechen

4 Verbindungen mit cyclischen Chalkogenoarsenaten

4.1 Einführung

Die Kondensation zu Oligomeren bzw. Polymeren ist in der Chemie der Komplexanionen ein weitverbreitetes Phänomen. Besonders umfangreich ist auf Grund der Oxophilie vieler Elemente, sowie der Häufigkeit des Sauerstoffs auf der Erde, die Verbindungsvielfalt im Bereich kondensierter Oxoanionen. Genannt seien hier als Beispiele aus der Chemie der Hauptgruppenelemente die Kondensation von Boraten zu mehrkernigen Komplexanionen, sowie die, an der Zahl unterschiedlicher Verbindungen gemessen, größte und für den Aufbau der Erdkruste wichtigste Gruppe der Silikate, oder die Bildung von polymeren Anionen aus Orthophosphaten. Im Bereich der Übergangsmetalle findet man als Vertreter dieser Stoffklasse v.a. die Iso- und Heteropolymetallate der Elemente V, Nb, Ta, Mo und W.

Im Falle des Elements Arsen findet man mittlerweile eine ähnlich reichhaltige Chemie oligo- und polynuklearer Anionen. Zahlenmäßig überlegen sind dabei auf Grund der Affinität dieses Elements zu den schwereren Homologen des Sauerstoffs Verbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur.

Mehrkernige Chalkogenopnicogenate kommen, wie die in Kapitel 3 beschriebenen monomeren Anionen, ebenfalls in der Natur vor und bilden mit diesen die dort erwähnte mineralische Unterabteilung der Sulfosalze. In Anlehnung an die Systematisierung der silikatischen Minerale werden diese ebenfalls hinsichtlich des Kondensationsgrades, der Dimensionalität und der Geometrie des vorliegenden Anions klassifiziert ^[13].

Die in der Einleitung zum vorigen Kapitel erwähnten Minerale werden demzufolge den Insel- oder Neso-Sulfosalzen zugeordnet. Ein Beispiel für ein Ketten- oder Ino-Sulfosalz stellt der Chalkostibit CuSbS_2 dar. Die gleiche Stöchiometrie auf Grund des identischen Kondensationsgrades liegt in den Cyclo-Sulfosalzen vor. Zu nennen ist hier das $\text{Ag}_3[\text{As}_3\text{S}_6]$ ($\equiv \text{AgAsS}_2$), welches die Smithit-Trechmannit-Gruppe bildet. Sehr kompliziert im Aufbau des anionischen Teils sind die Phyllo-Sulfosalze, denen z.B. der Hutchinsonit $\text{PbTlAs}_5\text{S}_9$ angehört.

Die Zahl der synthetisch dargestellten Verbindungen mit kondensierten Chalkogenopnicogenaten ist in den letzten Jahren stetig angestiegen. Der Umfang des vorliegenden Materials ist mittlerweile so groß, daß sich bereits zwei ausführliche Übersichtsartikel mit dieser Stoffklasse beschäftigt haben ^[40, 41]. Beide behandeln das gesamte Gebiet der Chalkogenopnicogenate, beschreiben also auch Verbindungen mit mononuklearen Anionen. Der zweite Artikel befaßt sich zudem mit dem nicht minder umfangreichen Feld der Chalkogenometallate der Elemente Ge, Sn und Pb.

Die Trends und Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Strukturen und der diese dirigierenden Einflüsse, welche sich auf Grund der Fülle der angesammelten Beobachtungen abzeichnen,

sollen im Folgenden für das Element Arsen summarisch aufgezeigt werden. Dabei fassen die Erörterungen v.a. die Erkenntnisse zusammen, die Sheldrick und Wachhold in ihrem Übersichtsartikel vorstellen^[41].

Die Strukturchemie der Chalkogenoarsenate kann hinsichtlich bestimmter Gesichtspunkte beschrieben und geordnet werden:

– Oxidationszahl

Auf Grund der mangelnden Stabilität der Gruppenoxidationsstufe +V für As liegt dieses in oligomeren und polymeren Chalkogenoarsenaten ausschließlich in der Oxidationsstufe +III, bzw. bei Anwesenheit von As-As-Bindungen < +III vor. Der Begriff Oxidationszahl besitzt allerdings hier wegen der geringen Elektronegativitätsdifferenzen sehr formalen Charakter. Die Aussage, daß As in solchen Verbindungen immer trivalent auftritt, erscheint deshalb angemessener.

– Koordinationszahlen, Koordinationspolyeder und deren Verknüpfungsweise

Die Fähigkeit trivalenten Arsens zur Hypervalenz ist weitaus geringer als die seiner schwereren Homologen Sb und Bi. Man findet polynukleare Chalkogenopnicogenate dieser Elemente mit Koordinationszahlen von vier und fünf für Sb III, bzw. vier bis sechs für Bi III. Mit einer bisher bekannten Ausnahme (in $(\text{NMe}_4)_2\text{As}_6\text{S}_{10}$ liegen nahezu unverzerrte $\psi\text{-AsS}_4$ trigonale Bipyramiden vor^[42]) ist As dagegen in solchen Verbindungen immer dreifach koordiniert. Als Koordinationspolyeder tritt demnach die trigonale Pyramide, bei Hinzunahme des lone pairs zur Klassifizierung des Polyeders, das $\psi\text{-AsE}_3$ -Tetraeder auf.

Im Gegensatz zu den polymeren Oxoanionen der Elemente der dritten Periode wird bei den Chalkogenometallaten des Arsens Ecken- und Kantenverknüpfung beobachtet. Dies liegt zum Einen an der auf Grund der Größe der beteiligten Teilchen geringeren Abstoßung der zentralen As-Atome bei Kantenverknüpfung, zum Anderen zeigt sich darin der große p-Orbitalanteil der As-E-Bindung, welcher bewirkt, daß sich die bei der Kantenverknüpfung auftretenden viergliedrigen $(\text{AsE})_2$ -Ringe mit einem E-As-E-Winkel nahe 90° leichter ausbilden.

– Einfluß des Kations

Der Kondensationsgrad sowie die Dimensionalität des Chalkogenoarsenats, sind u.a. abhängig von der Größe und der Ladung des jeweilig anwesenden Gegenions.

Der Kondensationsgrad c mit $c = y/z$ eines Chalkogenoarsenatanions der allgemeinen Zusammensetzung $\text{As}_y\text{E}_z^{m-}$ umfaßt den Bereich zwischen 0.333 (mononukleare Spezies AsE_3^{3-}) und 0.667 (binäre Chalkogenide As_2E_3). Mit steigendem Kondensationsgrad steigt die pro Ladung des Anions der Koordination von Metallkationen zur Verfügung stehende Zahl an Chalkogenatomen. Betrachtet man die Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe, so findet man einen Trend zu größeren Koordinationszahlen für die schwereren Homologen. Ein höherer Koordinationsgrad wird deshalb um so wahrscheinlicher ausgebildet, je größer das vorliegende Alkali- oder Erdalkalimetallkation ist.

Betrachtet man als Kriterium für die Stabilität einer Kristallstruktur die Packungsdichte, so gilt allgemein, daß die Raumerfüllung bei niedriger werdender Dimensionalität des anionischen Netzwerks steigt, je größer das vorliegende Kation ist. Voluminöse Kationen wie Cs^+ , R_4N^+ oder R_4P^+ sollten daher mit ketten- oder schichtförmigen Anionen effektivere Packungen bilden als kleinere Gegenionen.

Die genannten Kationeneinflüsse stellen selbstverständlich keine allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten dar. Insbesondere bei Anwesenheit von koordinationsfähigen Solvensmolekülen können diese Effekte modifiziert werden.

– Konnektivität

Die Catenierungsfähigkeit der Chalkogene und des Arsens führt zu einer großen Variabilität der Verknüpfungsmuster in Chalkogenoarsenaten. Neben As-E-As und As-(μE)₂-As-Verbrückung wurden ebenfalls zahlreiche Verbindungen dieser Stoffklasse mit mehrgliedrigen Chalkogenketten, sowie mit As-As-Bindungen gefunden.

– Weitere Einflüsse

Bei Bezugnahme auf Synthesen von Chalkogenoarsenaten in Lösung kommen zwei weitere strukturbestimmende Einflüsse zum Tragen. Zum Einen spielt die Konzentration der beteiligten Spezies eine Rolle für die Struktur des entstehenden Anions, zum Anderen werden Kondensationsreaktionen durch anwesende Protonen induziert, so daß mononukleare Anionen v.a. in stark basischem Milieu stabil sind. Bei Verringerung des pH-Wertes kondensieren diese dann zu mehrkernigen Einheiten.

Die im Verlauf dieser Arbeit durch Umsetzungen in flüssigem Ammoniak erhaltenen mehrkernigen Chalkogenoarsenate sind sämtlich cyclischer Natur. Dabei handelt es sich bei allen um sechsgliedrige Ringe, deren Ladung von exocyclischen Chalkogenatomen getragen wird. Die bei dieser Ringgliederzahl von der Natur bevorzugte Sesselkonformation wird in allen Fällen beobachtet.

4.2 Cyclische Chalkogenoarsenate mit alternierenden Arsen-Chalkogen-Bindungen

4.2.1 $(\text{PPh}_4)_3[\text{As}_3\text{S}_6]\cdot 4\text{NH}_3$

Darstellung

21.5 mg Na (0.94 mmol) und 303 mg As_4S_4 (2.8 mmol) wurden in einem Schenkel eines H-Rohrs vorgelegt. Der andere wurde mit 900 mg PPh_4Br (2.1 mmol) befüllt. In den ersten Schenkel wurde NH_3 bei -70°C bis zur Unterkante der Glasfilterplatte einkondensiert. Nach ca. einer Woche Lagerung im Tiefkühlschrank bei -35°C war das Natrium abreagiert, woraufhin NH_3 bis zur völligen Bedeckung der Glasfilterplatte in beide Schenkel des H-Rohrs einkondensiert wurde. Nach mehrwöchiger Lagerung bei -35°C waren in beiden Schenkeln der Reaktionsapparatur gelbe, nadelförmige Kristalle gewachsen. Ein Exemplar wurde für eine Röntgenstrukturanalyse präpariert und auf dem IPDS vermessen.

Röntgenographische Charakterisierung

Nach Aufnahme, Integration und Datenreduktion eines Intensitätsdatensatzes konnte aus den Auslöschungsbedingungen eindeutig die Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ bestimmt werden. Eine Strukturlösung mit Direkten Methoden ergab die Lagen von drei Arsen-, sechs Schwefel- und drei Phosphoratomen in der asymmetrischen Einheit. In einem ersten Verfeinerungslauf wurden die Lagen dieser Atome isotrop verfeinert. Der daraufhin errechneten Differenzfouriersynthese konnten alle C-Atome der an den P-Atomen gebundenen Phenylringe aufgefunden werden. Nach Verfeinerung ihrer Lagen hoben sich vier weitere Maxima in der Differenzfouriersynthese ab, die als Stickstoffatome verfeinert werden konnten. Nach analytischer Absorptionskorrektur des Datensatzes und anisotroper Verfeinerung der Atome konnten die an Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome in der Differenzfouriersynthese aufgefunden werden. Ihre Abstände untereinander sowie zu ihrem Bindungspartner wurden auf gleiche Werte restringiert. Die Auslenkungsparameter der H-Atome von drei NH_3 -Molekülen wurden zudem an die der jeweiligen N-Atome gekoppelt. Die H-Atome an den Phenyl-C-Atomen wurden auf berechneten Positionen nach dem Reitermodell eingesetzt.

Tabelle 24 faßt die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zusammen.

Anzahl der Frames	371
ϕ -Inkrement ($^{\circ}$)	0.5
Kristallgröße (mm)	ca. 0.5 x 0.1 x 0.1
Meßtemperatur (K)	123
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (No. 14)
a (Å)	13.1652(7)
b (Å)	37.729(2)
c (Å)	15.4242(9)
β ($^{\circ}$)	110.559(6)
Volumen (Å ³)	7173.3(7)
Z	4
M (g·mol ⁻¹)	1503.37
ρ_c (g·cm ⁻³)	1.392
F (000)	3088
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	1.675
θ -Bereich ($^{\circ}$)	1.97 - 25.06
Gesamtzahl der Reflexe	47298
Zahl der unabhängigen Reflexe (R _{int})	11990 (0.0960)
Zahl der Parameter, restraints	832, 24
R ₁ (I > 2 σ (I))	0.0677
wR ₂ (I > 2 σ (I))	0.1731
R ₁ (alle Daten)	0.0964
wR ₂ (alle Daten)	0.1908
GooF	0.920
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	5.011/-1.231

Tab. 24: Kristallographische Daten zur Strukturermittlung von (PPh₄)₃[As₃S₆]·4NH₃

(Anmerkung: Die hohe Restelektronendichte von 5 e·Å⁻³ befindet sich 1.3 Å von einem der As-Atome entfernt. Sie ist womöglich auf die mangelnde Vollständigkeit (94.2%) der Erfassung der in der θ -Schale vorhandenen Reflexe zurückzuführen)

Strukturbeschreibung

Der sechsgliedrige Ring des $\text{As}_3\text{S}_6^{3-}$ -Anions liegt wie sämtliche in diesem Kapitel vorgestellten cyclischen Chalkogenoarsenate in der Sesselkonformation vor.

Das Anion ist in Abb. 51 dargestellt, Tab. 25 faßt dessen Abmessungen zusammen.

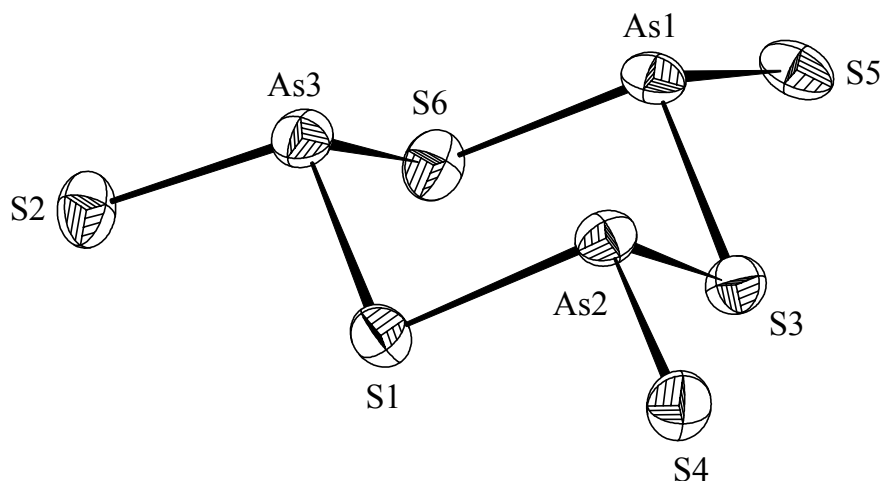


Abb. 51: ORTEP-Plot des cyclo- $\text{As}_3\text{S}_6^{3-}$ -Anions in $(\text{PPh}_4)_3[\text{As}_3\text{S}_6] \cdot 4\text{NH}_3$
(Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

As1 - S3	2.292(2)	S5 - As1 - S6	103.66(7)
- S6	2.306(2)	S3 - As1 - S5	102.07(7)
- S5	2.159(2)	S3 - As1 - S6	99.94(7)
As2 - S1	2.315(2)	S1 - As2 - S3	98.45(7)
- S3	2.285(2)	S1 - As2 - S4	100.26(7)
- S4	2.152(2)	S3 - As2 - S4	104.13(7)
As3 - S1	2.276(2)	S1 - As3 - S2	101.02(7)
- S6	2.329(2)	S1 - As3 - S6	102.09(7)
- S2	2.140(2)	S2 - As3 - S6	101.38(7)
		As1 - S6 - As3	95.15(7)
		As1 - S3 - As2	94.24(6)
		As2 - S1 - As3	96.94(7)

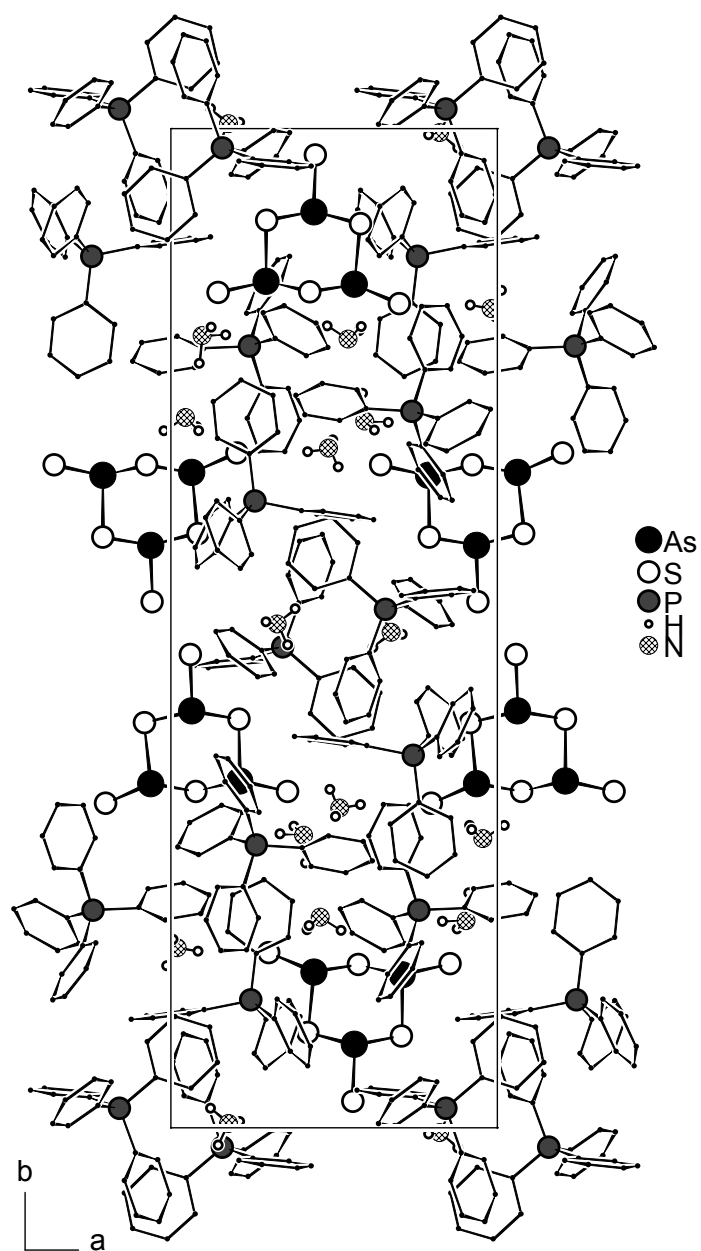
Tab. 25: Abstände (Å) und Winkel (°) des cyclo- $\text{As}_3\text{S}_6^{3-}$ -Anions in $(\text{PPh}_4)[\text{As}_3\text{S}_6] \cdot 4\text{NH}_3$

Sämtliche exocyclischen S-Atome sind in Bezug auf den Ring äquatorial angeordnet. Dies läßt sich mit dem sterischen Anspruch der S⁻-Liganden erklären, welche sich in axialen Positionen stärker abstoßen würden. Die Bindungsabstände der As-Atome zu den endocyclischen S-Atomen sind signifikant länger als die zu den exocyclischen. Betragen sie zu jenen im Mittel 2.3 Å, so befinden sich diese durchschnittlich 2.15 Å vom As entfernt. Diese Beobachtung deckt sich mit der, die Kaub und Sheldrick an dem analogen Anion in (enH₂)₃(As₃S₆)₂·6en gemacht haben ^[43]. Dort betragen die As-Distanzen zu den endocyclischen S-Atomen 2.274 bis 2.314 Å, zu den exocyclischen liegen sie im Bereich zwischen 2.153 und 2.159 Å. Die Verkürzung des Abstands zu den exocyclisch an die As-Atome gebundenen S-Atomen wird von den Autoren mit dem Vorliegen partieller Doppelbindungen gedeutet. Diese Vorstellung ist jedoch abzulehnen, da sie eine Oktettaufweitung am As(III) durch die Population eines As-S- π -Orbitals impliziert. Beide Phänomene sind jedoch in der Chemie des As(III) von untergeordneter Bedeutung. Angemessener ist wohl die Erklärung, daß der Coulomb-Anteil der exocyclischen As-S-Bindung auf Grund der höheren Elektronendichte an den geladenen S-Atomen größer ist, als der der endocyclischen As-S-Bindungen. In diesem Bild wird an dem Vorliegen von reinen As-S-Einfachbindungen festgehalten. Man spricht jedoch einer von diesen einen größeren ionischen Anteil zu, so daß es auf Grund der stärkeren Coulomb-Wechselwirkung zu der beobachteten Bindungsverkürzung kommt.

Die Symmetrie der As₃S₆³⁻-Anionen entspricht nahezu der Punktgruppe C_{3v}. Sie liegen in dieser Struktur völlig isoliert und durch die großen, nicht zur Koordination befähigten (PPh₄)⁺-Kationen voneinander separiert vor. Die kristallchemische Rolle der vier zusätzlich vorhandenen NH₃-Moleküle besteht in der Besetzung der Lücken, die diese Packung hinterläßt.

Alle Komponenten sind auf Grund ihrer Molekülsymmetrie gezwungen, allgemeine Lagen der Raumgruppe P2₁/n zu besetzen. Es befinden sich also zwölf sehr voluminöse (PPh₄)⁺-Kationen in der Elementarzelle. Da die Symmetrierichtung im monoklinen Kristallsystem die b-Achse darstellt, werden sie v.a. parallel zu dieser Richtung bewegt und aufeinander abgebildet. Dadurch erklärt sich die im Vergleich zu den beiden anderen Achsen mehr als doppelt so lange Translationsperiode entlang b.

Abb. 52 zeigt die Elementarzelle von (PPh₄)₃[As₃S₆]·4NH₃ in Projektion senkrecht zur a,b-Ebenen. Die Phenylringe werden dabei der Übersichtlichkeit halber nur durch ihre Bindungen dargestellt und ihre H-Atome weggelassen.

Abb. 52: Elementarzelle von $(\text{PPh}_4)_3[\text{As}_3\text{S}_6]\cdot 4\text{NH}_3$

4.2.2 $\text{Cs}_3[\text{As}_3\text{S}_6]\cdot 3.5\text{NH}_3$

Darstellung

In einem Schlenkgefäß wurden 585 mg (4.3 mmol) Cs vorgelegt. Hierzu wurden 952 mg (8.4 mmol) As_4S_4 gegeben und bei 77 K ca. 20 ml NH_3 einkondensiert. Nach vierwöchiger Lagerung des Ansatzes bei 238 K waren in der Lösung gelbe, nadelförmige Kristalle gewachsen. Ein Exemplar wurde für eine Röntgenstrukturanalyse präpariert und auf dem IPDS vermessen.

Röntgenographische Charakterisierung

Die im Orientierungsmodus erfaßten Reflexe konnten anhand einer orthorhombischen Elementarzelle indiziert werden. Nach Datenreduktion und Integration des aufgenommenen Intensitätsdatensatzes wurden die Auslöschungsbedingungen mit Hilfe des im Stoe-Softwarepakets enthaltenen Programms ABSENT bestimmt. Dieses ermittelte ausschließlich serielle Auslöschungen. Der entsprechende Ausschnitt aus der resultierenden Datei wird hier wiedergegeben:

00l: l=2n	6	8	38.04	0.39	-->	21,42,63	c		
l=3n	5	9	30.47	8.78		31,32,62,64	c		
l=4n	2	12	6.76	18.16		41,43	c		
l=6n	2	12	75.11	6.76		61,65	c		

h00: h=2n	12	11	46.20	0.46	-->	21,42,63	a		
h=3n	8	15	44.16	13.75		31,32,62,64	a		
h=4n	6	17	40.86	18.49		41,43	a		
h=6n	4	19	87.54	11.02		61,65	a		

0k0: k=2n	22	21	96.80	1.26		21,42,63	b		
k=3n	14	29	63.33	43.77		31,32,62,64	b		
k=4n	10	33	75.33	42.51		41,43	b		
k=6n	6	37	145.40	34.69		61,65	b		

Gemäß den vom Programm vorgeschlagenen Bedingungen wurde eine Strukturlösung und -verfeinerung in der Raumgruppe $P2_122_1$ (nicht konventionelle Aufstellung der Raumgruppe $P2_12_12$) versucht. Da dies fehlschlug, wurde aus dem Intensitätsverhältnis der 0k0-Serie das Vorliegen einer 2_1 -Schraubenachse in Richtung b postuliert (s. Tabelle). Die Lösung der Struktur in der daraus resultierenden Raumgruppe $P2_12_12_1$ gelang, wobei die Lagen von sechs Cs-, sechs As- und zwölf S-Atomen ermittelt wurden. Nach isotroper Verfeinerung dieses Modells hoben sich in der Differenzfouriersynthese sieben Maxima ab, welche als N-Atome verfeinert werden konnten. Nach einer analytischen Absorptionskorrektur und anisotroper Verfeinerung der Atome konnten die H-Atome von fünf NH_3 -Molekülen bestimmt werden. Deren Abstände untereinander und zu ihren Bindungspartnern wurden auf gleiche Werte

restringiert und ihre Auslenkungsparameter an die der N-Atome gekoppelt. Die H-Atome der NH_3 -Moleküle sechs und sieben konnten hingegen nicht ermittelt werden.

Die Schwierigkeit bei der Ermittlung der richtigen Raumgruppe aus den Auslöschungsbedingungen (zweizählige Schraubung in Richtung b vom Softwaresupport des Diffraktometers nicht eindeutig detektiert) liegt in der Besonderheit der Struktur begründet, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

Tab. 26 enthält die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung.

Anzahl der Frames	160
ϕ -Inkrement ($^\circ$)	1.0
Belichtungszeit (min)/Frame	12
Kristallgröße (mm)	0.4 x 0.1 x 0.1
Meßtemperatur (K)	123
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
a (\AA)	10.6774(8)
b (\AA)	18.6769(9)
c (\AA)	19.892(1)
Volumen (\AA^3)	3966.9(4)
Z	8
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	875.47
ρ_c ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.932
F (000)	3136
μ ($\text{MoK}\alpha$)(mm^{-1})	11.065
θ -Bereich ($^\circ$)	2.05 - 25.03
Gesamtzahl der Reflexe	22596
Zahl der unabhängigen Reflexe (R_{int})	6857 (0.0845)
Zahl der Parameter, restraints	329, 30
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0400
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0925
R_1 (alle Daten)	0.0439
wR_2 (alle Daten)	0.0938
GooF	1.033
Restelektronendichte ($\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$)	1.185/-1.277

Tab. 26: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $\text{Cs}_3[\text{As}_3\text{S}_6]\cdot 3.5\text{NH}_3$

Strukturbeschreibung

Vorausgeschickt sei, daß der Datensatz in der für das orthorhombische Kristallsystem nicht konventionellen Aufstellung $a < b > c$ integriert und die Struktur für diese Zelle zuerst gelöst und verfeinert wurde. Als Ergebnis der Berechnungen wurden zwei Formeleinheiten der Verbindung in der asymmetrischen Einheit vorgefunden. Die Suche nach zusätzlichen kristallographischen Symmetrieelementen mit dem ADDSYMM/MISSYMM-Algorithmus des Programmpakets PLATON blieb ohne Ergebnis. Die Option "NONSYMM" dieses Softwarepakets, welches zum Zweck des Auffindens nichtkristallographischer Symmetrie zwischen Teilen einer Kristallstruktur entwickelt wurde, entdeckte jedoch eine zweizählige Drehachse in Richtung b , welche die zwei cyclischen Anionen der asymmetrischen Einheit nahezu aufeinander abbildet. Diese Zweizähligkeit wirkt jedoch nicht auf die Cs-Atome und NH_3 -Moleküle, so daß hier der Fall einer globalen Pseudosymmetrie vorliegt, da nur ein Teil der Komponenten der Kristallstruktur durch dieses Symmetrieelement ineinander überführt wird. (Bestünde die Gesamtstruktur nur aus den As_3S_6 -Ringen, so läge in b -Richtung Zweizähligkeit ohne zusätzliche Translation um $1/2b$ vor, wodurch sich die Translationsperiode in dieser Richtung um diesen Betrag verkürzen würde). Die einzige Auswirkung dieser Pseudosymmetrie auf das Beugungsbild besteht darin, daß die $0k0$ -Reflexe mit $k \neq 2n$ nicht so deutlich ausgelöscht werden wie die $h00$ - und $00l$ -Reflexe mit jeweils h bzw. $l \neq 2n$, was bei unkritischer Betrachtung der Intensitätsverhältnisse jener Reflexe zuerst zur Nichtberücksichtigung der 2_1 -Achse in Richtung b geführt hat.

Durch Transformation der Elementarzelle in die konventionelle Aufstellung mit $a < b < c$, wurden die b - und die c -Achse miteinander vertauscht, so daß die Pseudosymmetrie nun entlang der c -Achse vorhanden ist.

Abb. 53 stellt die beiden cyclischen Anionen der asymmetrischen Einheit dar. Die Darstellung zeigt zudem die Wirkung der zweizähligen Pseudodrehachse, durch die die beiden Moleküle annähernd zur Deckung gebracht werden.

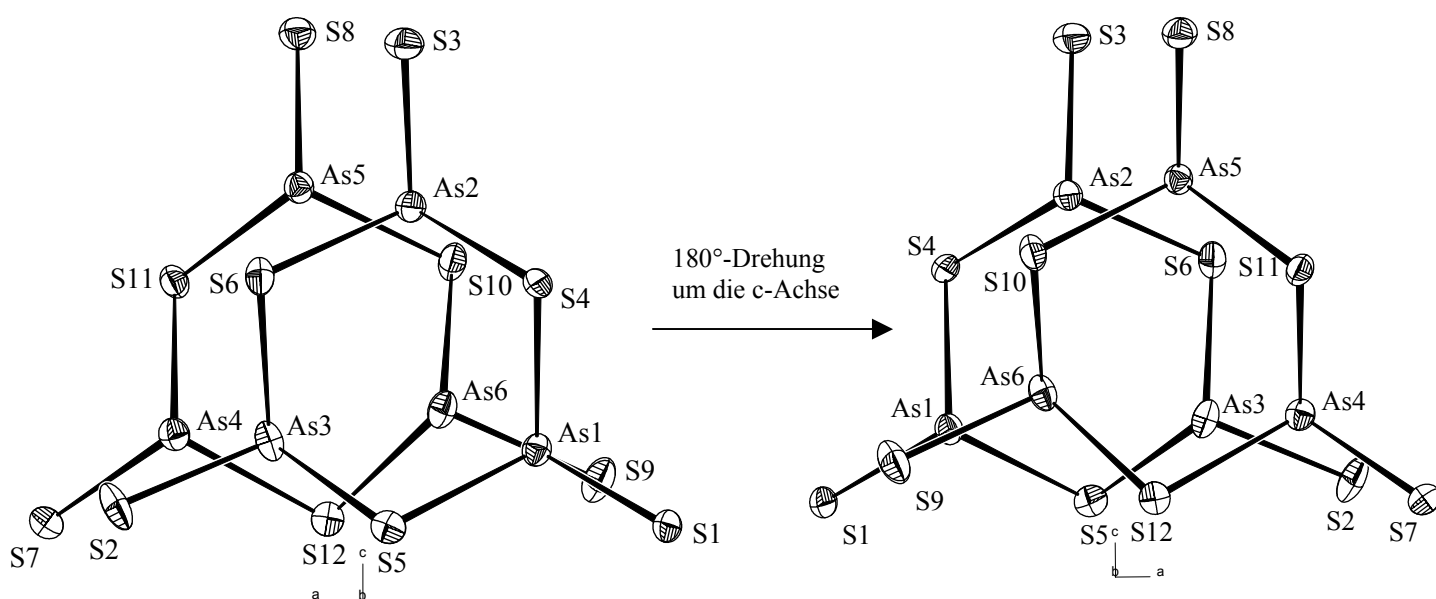


Abb. 53: Die zwei kristallographisch unabhängigen $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Anionen und ihre annähernd erfüllte Symmetriebeziehung (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

Im Gegensatz zur Struktur des $(\text{PPH}_4)_3[\text{As}_3\text{S}_6]\cdot 4\text{NH}_3$ finden in dieser Verbindung umfangreiche Koordinationen der $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Anionen zu den als Gegenionen fungierenden Cs^+ -Kationen statt.

Abb. 54 und 55 stellen die koordinativen Umgebungen der beiden ringförmigen Anionen dar. Die zugehörigen Tabellen fassen die betreffenden As-S- und Cs-S-Abstände zusammen.

(Der Ring, welcher von As1 bis As3 aufgespannt wird, wird als Ring eins klassifiziert)

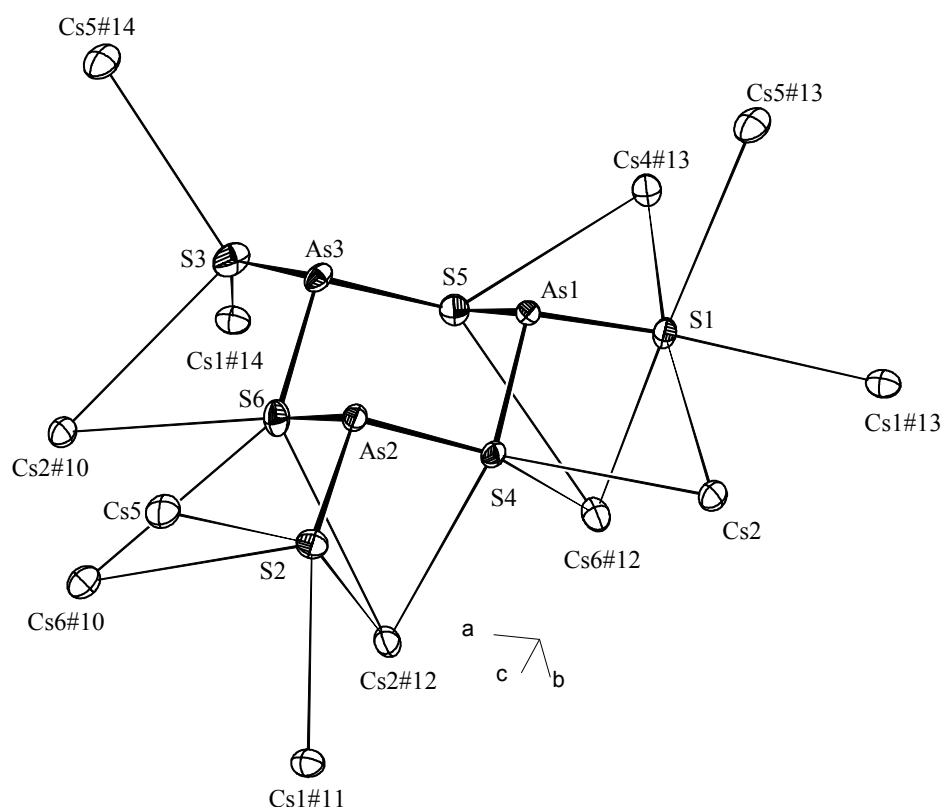


Abb. 54: Koordination des ersten symmetrieunabhängigen $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Anions durch Cs^+ -Kationen (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

As1 - S1	2.153(3)	S1 - Cs1#13	3.471(3)	S4 - Cs2	3.542(3)
- S4	2.304(3)	S1 - Cs2	3.604(3)	S4 - Cs2#12	3.573(3)
- S5	2.299(3)	S1 - Cs4#13	3.572(3)	S4 - Cs6#12	3.865(3)
As2 - S2	2.156(3)	S1 - Cs5#13	3.671(3)	S5 - Cs4#13	3.681(3)
- S4	2.309(3)	S1 - Cs6#12	3.579(3)	S5 - Cs6#12	3.786(3)
- S6	2.285(3)	S2 - Cs1#11	3.395(3)	S6 - Cs2#12	3.760(3)
As3 - S2	2.141(3)	S2 - Cs2#12	3.706(3)	S6 - Cs2#10	3.795(3)
- S5	2.315(3)	S2 - Cs5	3.684(3)	S6 - Cs5	4.030(3)
- S6	2.291(3)	S2 - Cs6#10	3.719(3)		
		S3 - Cs1#14	3.311(3)		
		S3 - Cs2#10	3.625(3)		
		S3 - Cs5#14	3.635(3)		

Tab. 27: As-S- und Cs-S-Abstände (Å) des ersten $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Anions und seiner koordinativen Umgebung

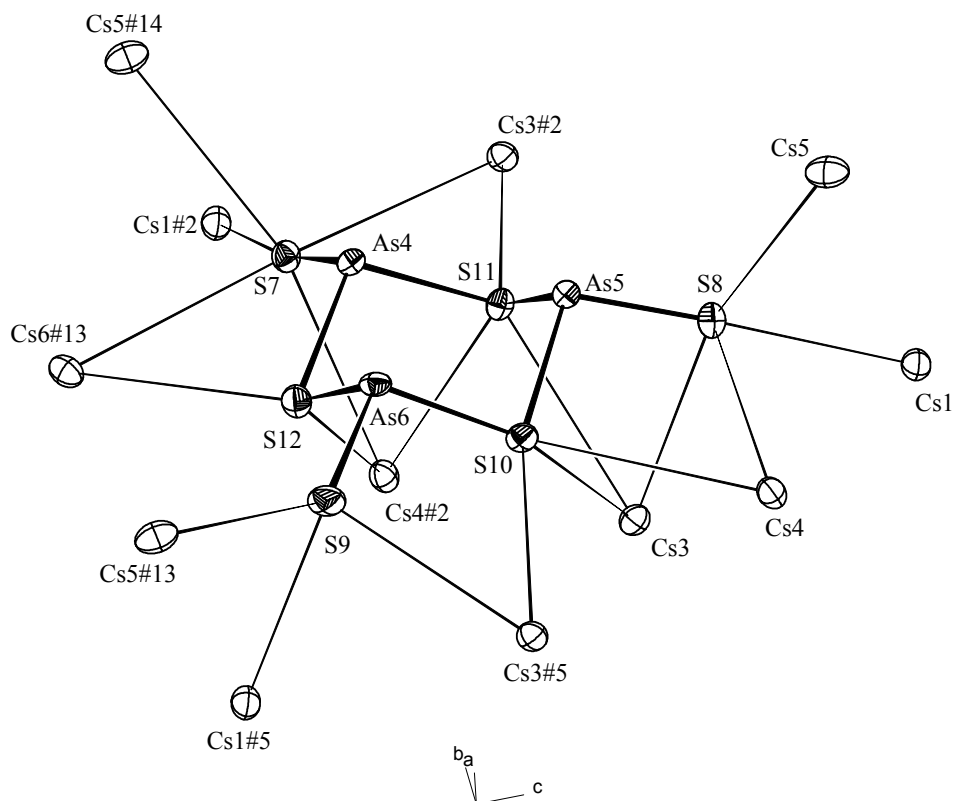


Abb. 55: Koordination des zweiten symmetrieunabhängigen $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Anions durch Cs^+ -Kationen (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

As4 - S7	2.165(3)	S7 - Cs1#2	3.549(3)	S10 - Cs3	3.746(3)
- S11	2.300(3)	S7 - Cs3#2	3.717(3)	S10 - Cs4	3.869(3)
- S12	2.300(3)	S7 - Cs4#2	3.579(3)	S10 - Cs3#5	3.771(3)
As5 - S8	2.157(3)	S7 - Cs5#14	3.686(3)	S11 - Cs3	3.647(3)
- S10	2.287(3)	S7 - Cs6#13	3.565(3)	S11 - Cs3#2	3.518(3)
- S11	2.299(3)	S8 - Cs1	3.366(3)	S11 - Cs4#2	3.759(3)
As6 - S9	2.148(3)	S8 - Cs3	3.617(3)	S12 - Cs4#2	4.120(3)
- S10	2.314(3)	S8 - Cs4	3.653(3)	S12 - Cs6#13	4.059(3)
- S12	2.321(3)	S8 - Cs5	3.554(3)		
		S9 - Cs1#5	3.318(3)		
		S9 - Cs3#5	3.586(3)		
		S9 - Cs5#13	3.747(3)		

Tab. 28: As-S- und Cs-S-Abstände (Å) des zweiten $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Anions und seiner koordinativen Umgebung

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome

#2 $x+0.5, -y-0.5, -z+1$ #5 $x-0.5, -y-0.5, -z+1$ #10 $x+1, y, z$ #11 $-x, y+0.5, -z+1.5$ #12 $x+0.5, -y+0.5, -z+1$
 #13 $-x-0.5, -y, z-0.5$ #14 $-x+0.5, -y, z-0.5$

Die As-S-Abstände sind mit denen in $(\text{PPH}_4)_3[\text{As}_3\text{S}_6]\cdot 4\text{NH}_3$ (s. Kap.4.2.1) und in $(\text{enH}_2)_3[\text{As}_3\text{S}_6]\cdot 6\text{en}$ vergleichbar. Auch hier belaufen sich die endocyclischen As-S-Bindungsabstände durchschnittlich auf 2.3\AA , während die exocyclischen im Mittel 2.15\AA betragen.

Beide kristallographisch unabhängigen Ringe werden jeweils von insgesamt zwölf Cs^+ -Kationen umgeben. Die Cs^+ -S-Abstände variieren dabei stark und umfassen den Bereich zwischen 3.311 und 4.120\AA . Es existiert ein cyclisches Thioarsenat, in dem Cs^+ -Kationen ebenfalls durch einfach negativ geladene exocyclische und ungeladene endocyclische S-Atome koordiniert werden. Dabei handelt es sich um $\text{Cs}_2\text{As}_8\text{S}_{13}$, für das die Autoren koordinative Cs^+ -S-Abstände im Bereich zwischen 3.449 und 4.315\AA diskutieren ^[44]. Wie zu erwarten findet man dort wie hier die längsten koordinativen Abstände der Cs^+ -Kationen zu den ungeladenen, endocyclisch gebundenen S-Atomen.

Aus sterischen Gründen koordinieren zudem die exocyclischen S-Atome im Mittel eine größere Anzahl Cs^+ -Kationen als die endocyclischen: Die mittlere Koordinationszahl beträgt für jene vier, für diese hingegen 2.67 .

Die sechs symmetrieunabhängigen Cs^+ -Kationen werden in verschiedenartiger Weise von den S-Atomen der $\text{cyclo-}[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Anionen, sowie den vorhandenen NH_3 -Molekülen koordiniert. Die folgenden Abbildungen stellen diese Koordinationsweisen dar, die zugehörigen Tabellen fassen die jeweiligen Abstände zusammen.

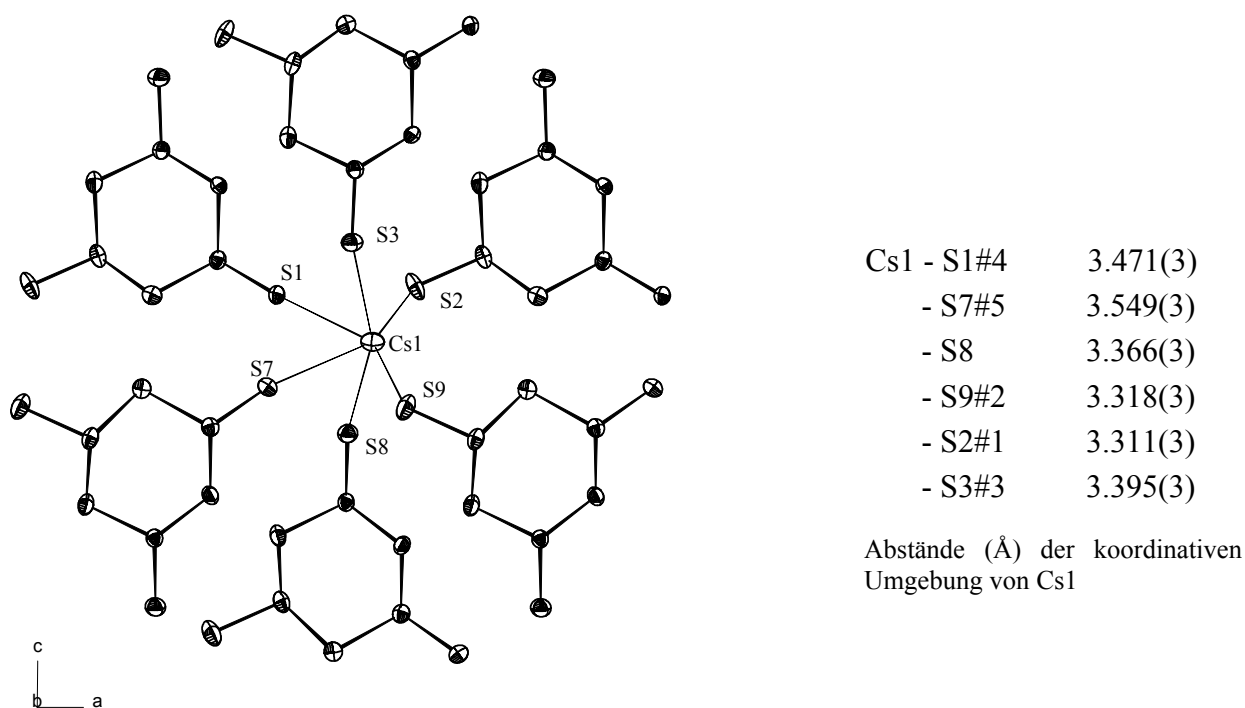


Abb. 56: ORTEP-Plot der koordinativen Umgebung von Cs1 (Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome
 #1 $-x+0.5, -y, z+0.5$ #2 $x+0.5, -y-0.5, -z+1$ #3 $-x, y-0.5, -z+1.5$
 #4 $-x-0.5, -y, z+0.5$ #5 $x-0.5, -y-0.5, -z+1$

Cs1 zeichnet sich gegenüber den fünf weiteren kristallographisch unabhängigen Cs^+ -Kationen dahingehend aus, daß seine Koordinationssphäre ausschließlich aus S-Atomen besteht: Es wird durch sechs an jeweils verschiedenen Anionen exocyclisch gebundene S-Atome koordiniert. Seine Koordinationszahl ist für ein Cs^+ -Kation deshalb erstaunlich klein. Dieser Umstand wird jedoch dadurch wettgemacht, daß Cs1 ausschließlich durch S^- koordiniert wird und die $\text{Cs}^+ \cdots \text{S}^-$ -Distanzen die kürzesten der gesamten Struktur darstellen.

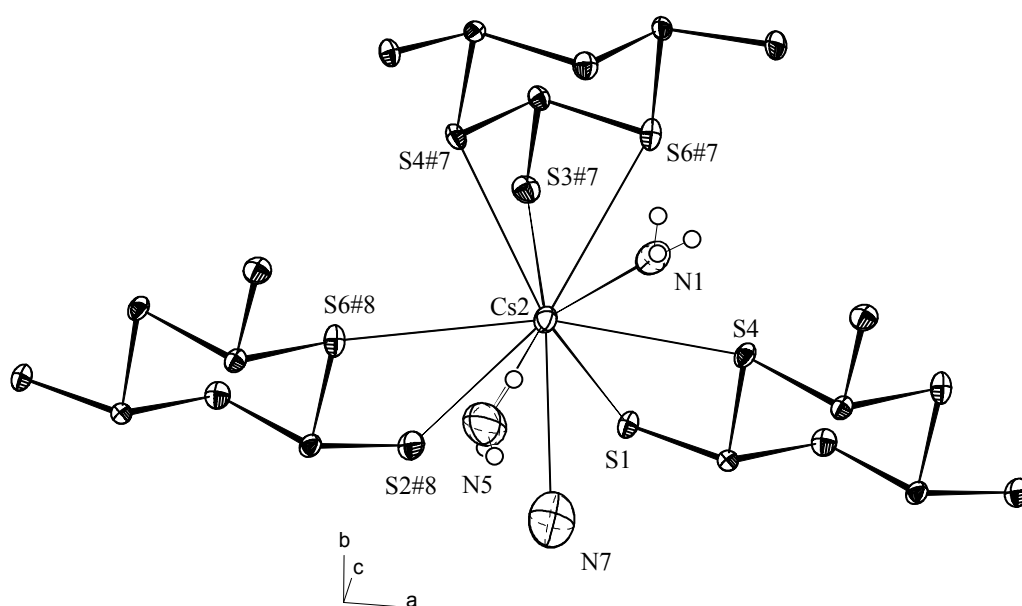


Abb. 57: ORTEP-Plot der koordinativen Umgebung von Cs2 (Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome
 #7 $x-0.5, -y+0.5, -z+1$ #8 $x-1, y, z$

Cs2 wird durch zwei $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Anionen in einer η^2 - und durch ein weiteres in einer η^3 -artigen Weise koordiniert, woraus eine siebenfache Koordination dieses Kations durch Schwefel resultiert. In dieser Verbindung werden $\text{Cs}^+ \cdots \text{NH}_3$ -Abständen im Intervall zwischen 3.336 und 3.579 Å einem koordinativen Charakter in Form von Ionen-Dipol-Wechselwirkungen zugesprochen. Dies steht im Einklang mit einer Reihe bereits untersuchter, ammoniakhaltiger Cäsiumsalze, in denen die Autoren ähnliche Abstände aufgefunden und ihnen Wechselwirkungscharakter zugesprochen haben^[5 19].

Die Koordinationssphäre des Cs2 wird durch die Wechselwirkung mit drei NH_3 -Molekülen komplettiert. Die Gesamtkoordinationszahl dieses Kations beträgt demzufolge zehn.

Cs2 - S1	3.604(3)
- S4	3.542(3)
- S2#8	3.625(3)
- S6#8	3.795(3)
- S3#7	3.706(3)
- S4#7	3.573(3)
- S6#7	3.760(3)
- N1	3.498(1)
- N5	3.440(2)
- N7	3.540(2)

Abstände (Å) der koordinativen Umgebung von Cs2

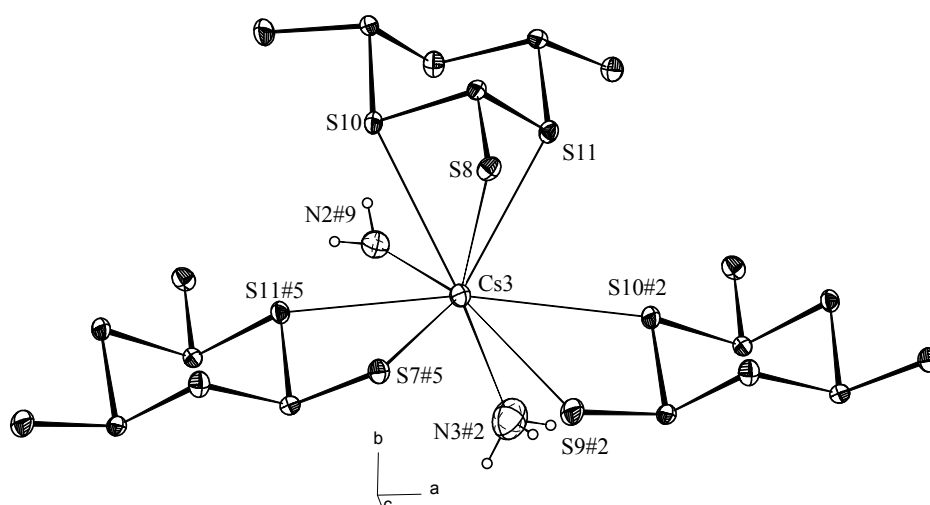


Abb. 58: ORTEP-Plot der koordinativen Umgebung von Cs3
(Ellipsoide mit 70 % Wahrscheinlichkeit)

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome
 #2 $x+0.5, -y-0.5, -z+1$ #5 $x-0.5, -y-0.5, -z+1$ #9 $-x, y-0.5, -z+0.5$

Cs3 wird in gleicher Weise wie Cs2 von sieben S-Atomen umgeben. Im Unterschied zu diesem koordinieren es jedoch nur zwei zusätzliche NH_3 -Moleküle, so daß sich eine Koordinationszahl von neun für dieses Kation ergibt.

Cs3 - S8	3.617(3)
- S10	3.747(3)
- S11	3.647(3)
- S9#2	3.586(3)
- S10#2	3.771(3)
- S7#5	3.717(3)
- S11#5	3.518(3)
- N2#9	3.415(1)
- N3#2	3.336(2)

Abstände (Å) der koordinativen Umgebung von Cs3

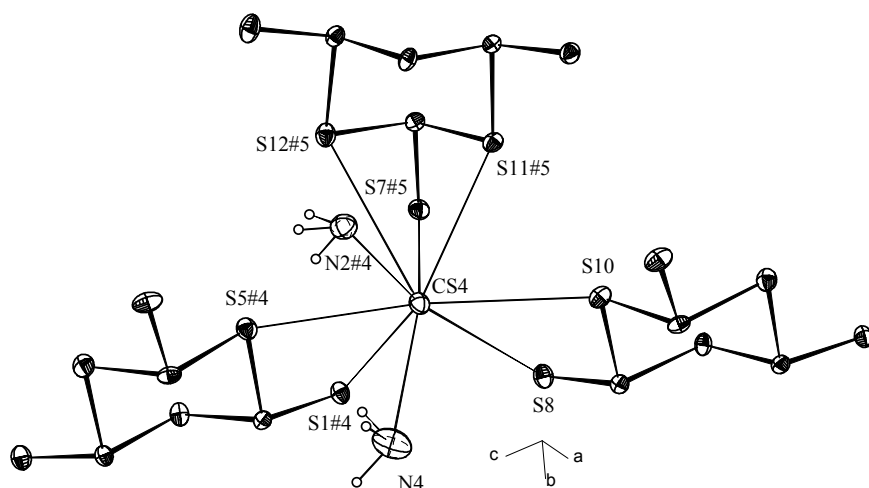
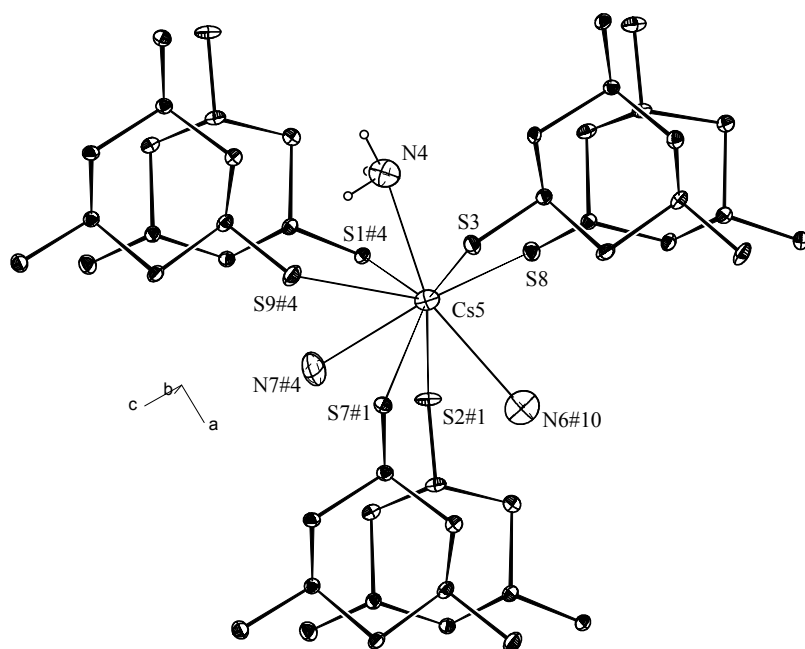


Abb. 59: ORTEP-Plot der koordinativen Umgebung von Cs4
(Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Cs4 - S8	3.653(3)
- S10	3.869(3)
- S1#4	3.572(3)
- S5#4	3.681(3)
- S7#5	3.579(3)
- S11#5	3.759(3)
- S12#5	4.120(3)
- N2#4	3.398(1)
- N4	3.355(1)

Abstände (Å) der koordinativen Umgebung von Cs4

Cs4 ist, in identischer Weise wie Cs3, von sieben S-Atomen und zwei NH_3 -Molekülen umgeben und besitzt demnach wie dieses eine Gesamtkoordinationszahl von neun.



Cs5 - S3	3.684(3)
- S8	3.554(3)
- S2#1	3.635(3)
- S7#1	3.686(3)
- S1#4	3.671(3)
- S9#4	3.747(3)
- N4	3.381(1)
- N6#10	3.563(2)
- N7#4	3.407(2)

Abstände (Å) der koordinativen
Umgebung von Cs5

Abb. 60: ORTEP-Plot der koordinativen Umgebung von Cs5
(Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome
#1 $-x+0.5, -y, z+0.5$ #4 $-x-0.5, -y, -z+1$ #10 $x+1, y, z$

Die Schwefelumgebung von Cs5 gleicht der des Cs1: Es wird durch sechs S-Atome, die exocyclisch an jeweils einem $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Anion gebunden sind, koordiniert. Im Unterschied zu diesem besitzt es jedoch zusätzlich drei Kontakte zu NH_3 -Molekülen, wodurch sich seine Koordinationszahl auf neun erhöht.

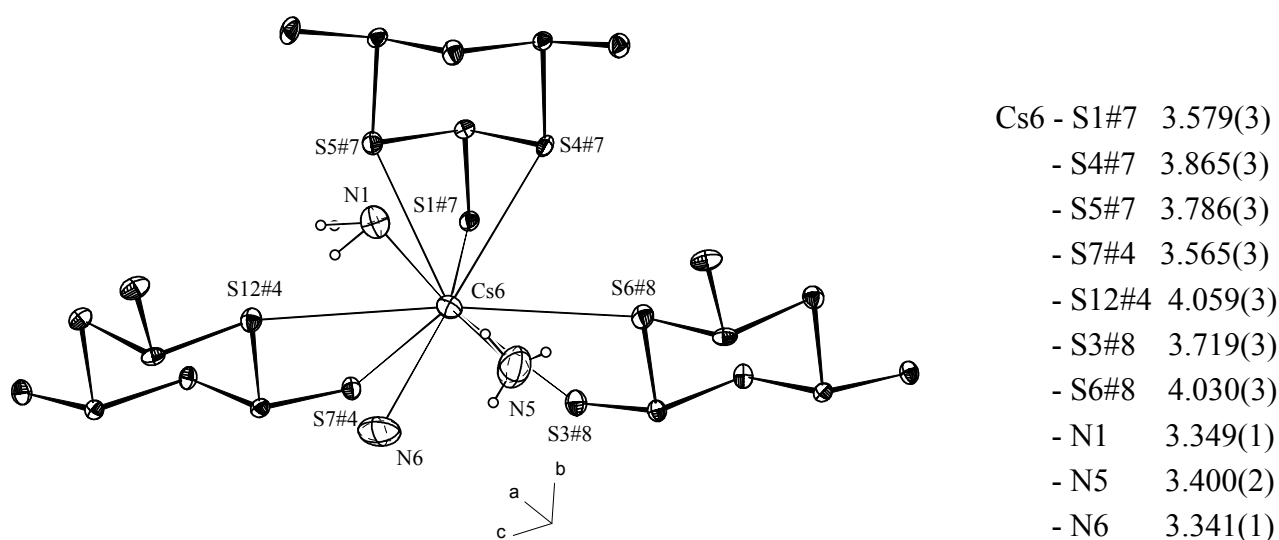


Abb. 61: ORTEP-Plot der koordinativen Umgebung von Cs6
(Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome
 #4 $-x-0.5, -y, z+0.5$ #7 $x-0.5, -y+0.5, -z+1$ #8 $x-1, y, z$

Die Koordinationssphäre des Cs6 ist mit der des Cs2 vergleichbar. Wie dieses besitzt es zusätzlich zur Koordination durch sieben S-Atome drei Ionen-Dipol-Wechselwirkungen zu NH_3 -Molekülen. Damit besitzt es wie Cs2 mit Kontakten zu zehn Liganden die höchste Koordinationszahl der vorhandenen Cs^+ -Kationen.

Die koordinativen Wechselwirkungen der Cs^+ -Kationen eins bis fünf mit den NH_3 -Molekülen führen zu strangförmigen, in c-Richtung eindimensional ausgedehnten, Fragmenten der Struktur von $\text{Cs}_3[\text{As}_3\text{S}_6] \cdot 3.5\text{NH}_3$. Abb. 62 stellt zwei solcher Stränge in Projektion auf die ac-Ebene dar.

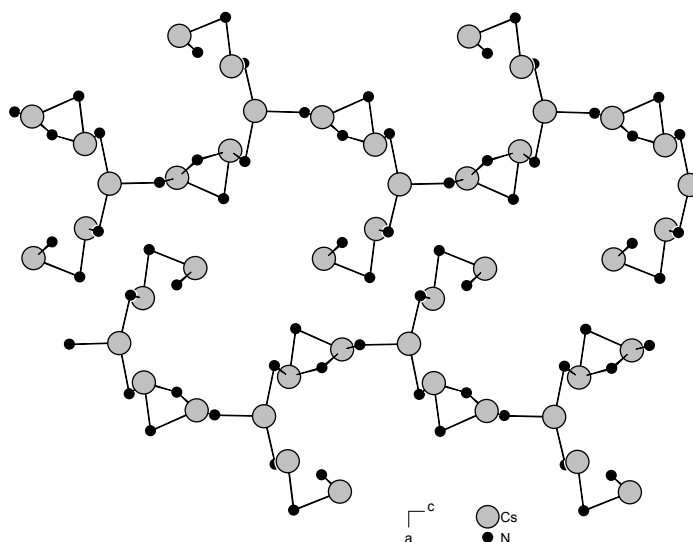


Abb. 62: Durch Cs^+ - NH_3 -Kontakte gebildete eindimensionale Fragmente der Struktur des $\text{Cs}_3[\text{As}_3\text{S}_6] \cdot 3.5\text{NH}_3$

Die Wechselwirkung der Cs^+ -Kationen mit den S-Atomen der $\text{cyclo-}[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Anionen führt zur Ausbildung eines dreidimensionalen Raumnetzes. Ein Ausschnitt aus diesem wird in Abbildung 63 dargestellt.

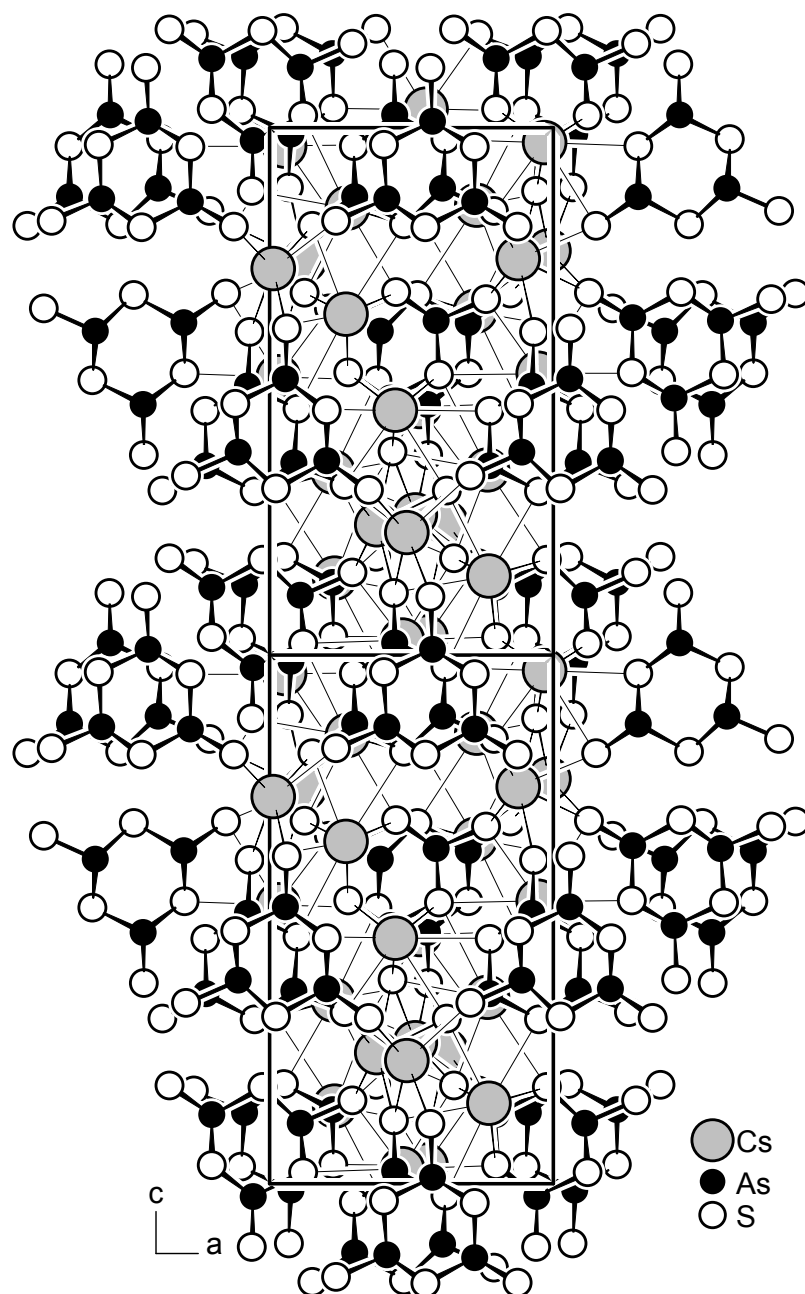


Abb. 64: Projektion eines Ausschnitts des Cs^+ -S-Netzwerks auf die ac -Ebene

4.3 Cyclische Chalkogenoarsenate mit Arsen-Arsen-Bindungen

4.3.1 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Se}_6]$

Darstellung

Ein Schenkel eines U-Rohres wurde mit 9 mg (1.3 mmol) Li und 467 mg (6.2 mmol) As beschickt, der zweite mit 1.087 g (7.1 mmol) As_4Se_4 . Nach Einkondensation von ca. 20 ml NH_3 bei 77 K, wurde der Ansatz vier Wochen im Tiefkühlschrank bei 238 K gelagert. Während dieser Zeit wuchsen in der Lösung gelbe Kristalle mit plättchenförmigem Habitus. Ein Exemplar wurde für ein Röntgenbeugungsexperiment präpariert und auf dem IPDS vermessen.

Röntgenographische Charakterisierung

Die im Orientierungsmodus erfaßten Reflexe konnten anhand einer triklinen Elementarzelle indiziert werden. Nach der Datensammlung erfolgte die Strukturlösung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das so erhaltene Modell beinhaltete die Lagen von zwei As- und drei Se-Atomen in der asymmetrischen Einheit, welche isotrop verfeinert wurden. Der darauffolgenden Differenzfouriersynthese konnten die Lagen von acht N- und zwei Li-Atomen entnommen werden. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur wurden die Auslenkungsparameter zur anisotropen Verfeinerung freigegeben. Sämtliche an Stickstoffatome gebundene H-Atome wurden in der daraufhin berechneten Differenzfouriersynthese aufgefunden und isotrop verfeinert.

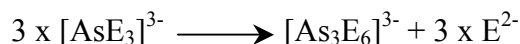
Tabelle 29 enthält die Daten zur Strukturermittlung.

Anzahl der Frames	214
ϕ -Inkrement ($^{\circ}$)	1.4
Belichtungszeit (min)/Frame	15
Kristallgröße (mm)	0.5 x 0.1 x 0.1
Meßtemperatur (K)	123
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (No.2)
a (\AA)	7.4605(7)
b (\AA)	10.518(1)
c (\AA)	12.048(1)
α ($^{\circ}$)	69.93(1)
β ($^{\circ}$)	86.46(1)
γ ($^{\circ}$)	84.79(1)
Volumen (\AA^3)	883.9(1)
Z	1
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1073.7
ρ_c ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.017
F (000)	508
μ ($\text{MoK}\alpha$) (mm^{-1})	9.944
θ -Bereich ($^{\circ}$)	2.07 - 25.07
Gesamtzahl der Reflexe	9558
Zahl der unabhängigen Reflexe (R_{int})	2937 (0.0621)
Zahl der Parameter	232
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0302
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0670
R_1 (alle Daten)	0.0440
wR_2 (alle Daten)	0.0688
GooF	0.860
Restelektronendichte ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	0.711/-0.809

Tab. 29: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Se}_6]$

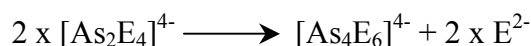
Strukturbeschreibung

Formal läßt sich das Zustandekommen der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen cyclischen Anionen wie folgt formulieren:



Die Kondensation erfolgt aus einkernigen Komplexanionen, in denen As formal die Oxidationsstufe + III besitzt, welche nach erfolgter Reaktion erhalten bleibt.

Wendet man diese formale Betrachtungsweise auf die Entstehung der in diesem und im nächsten Abschnitt vorgestellten Anionen an, muß die Reaktion folgendermaßen lauten:



Das kondensierende Monomer liegt als zweikerniges komplexes Anion vor, in dem den As-Atomen formal die Oxidationszahl + II zukommt. Als Produkt liegt ein Sechsring vor, welcher aus zwei As_2E_2 -Einheiten aufgebaut ist, die über zwei verbrückende Chalkogenatome miteinander verbunden sind.

Abbildung 65 stellt das in dieser Verbindung vorliegende $[\text{As}_4\text{Se}_6]^{4-}$ -Anion dar.

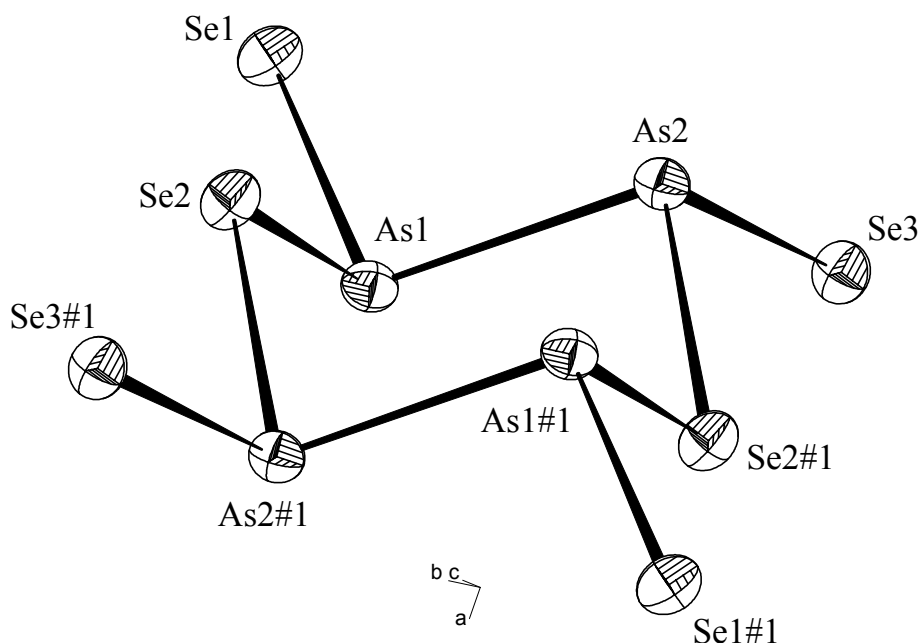


Abb. 65: ORTEP-Plot des cyclo- $\text{As}_4\text{Se}_6^{4-}$ -Anions in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Se}_6]$
(Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome

#1 -x+1, -y+1, -z+1

Tabelle 30 faßt die Abmessungen des Anions zusammen.

2 x As1 - As2	2.4493(9)	2 x As1 - Se2 - As2	101.88(3)
2 x As1 - Se1	2.3270(8)	2 x Se1 - As1 - Se2	98.33(3)
2 x As1 - Se2	2.4150(9)	2 x Se1 - As1 - As2	102.46(3)
2 x As2 - Se3	2.3361(9)	2 x Se2 - As1 - As2	93.71(3)
2 x As2 - Se2	2.4174(8)	2 x Se3 - As2 - Se2	96.76(3)
		2 x Se3 - As2 - As1	102.56(3)
		2 x Se2 - As2 - As1	92.02(3)

Tab. 30: Abstände (Å) und Winkel (°) im $[\text{As}_4\text{Se}_6]^{4-}$ -Anion

Die exocyclischen Se-Atome befinden sich bezogen auf den Ring in äquatorialen Positionen. Dadurch stehen die vicinalen Se-Atome in trans-, die 1,3-benachbarten Se-Atome in cis-Stellung zueinander.

Das vorliegende Anion ist bereits in der Verbindung $[\text{Ca}(\text{en})_4]_2[\text{As}_4\text{Se}_6]$ entdeckt worden. Diese wird jedoch lediglich in einem Übersichtsartikel erwähnt und hinsichtlich seiner Abmessungen nicht weiter beschrieben^[40]. Ein Vergleich der Geometrie muß deshalb anhand anderer Ionen vorgenommen werden.

Das oben vorgestellte formale Monomer $[\text{As}_2\text{Se}_4]^{4-}$ findet sich in der in Kap.3.3.1 bereits erwähnten Phase $\text{Cs}_4\text{BiAs}_3\text{Se}_7$ verwirklicht. Der As-As-Abstand beträgt dort 2.457 Å und ist mit der hier vorliegenden Distanz von 2.4493 Å vergleichbar.

Der mittlere Abstand der As-Atome zu den exocyclisch gebundenen Se-Atomen ist mit 2.3314 Å signifikant länger als in den Anionen mit ausschließlich heteroatomaren Bindungen. Er beträgt z.B. in der Verbindung $[\text{Sr}(\text{en})_4]_2[\text{As}_3\text{Se}_6]\text{Cl}$ 2.292 Å^[45]. Erklärt werden kann diese Beobachtung damit, daß die As-Atome auf Grund der in dem hier vorliegenden Anion vorhandenen homoatomaren Bindung geringer polarisiert sind als in den Anionen, welche nur heteroatomare Bindungen aufweisen. Der ionische Anteil der Bindung zu den exocyclischen Se-Atomen ist deshalb geringer als dort, so daß hier eine Bindungsverlängerung hin zur Summe der kovalenten Radien von As und Se (2.38 Å^[27]) eintritt.

Dieser Effekt wirkt sich jedoch kaum auf den Abstand der As-Atome zu den verbrückenden Se-Atomen aus. Dieser beträgt im Mittel 2.416 Å, während er in der oben genannten Verbindung 2.412 Å beträgt.

Auf Grund seiner kristallographischen Lage weist das $[\text{As}_4\text{Se}_6]^{4-}$ -Anion in dieser Struktur C_i -Symmetrie auf. In dieser Aufstellung der Elementarzelle ist sein Schwerpunkt auf der Lage mit dem Wyckoff-Symbol 1h (Inversionszentrum in 1/2, 1/2, 1/2) positioniert.

Ausgeglichen wird seine Ladung durch vier Tetraamminlithium-Komplexe (zwei symmetrieunabhängige), welche hinsichtlich der N-Li-N-Winkel stark von der Tetraedersymmetrie abweichen, was auf Grund der triklinen Packung verständlich ist.

Diese ionischen Wechselwirkungen werden, wie in der Struktur des $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3]\cdot\text{NH}_3$, durch N-H-Se-Wasserstoffbrückenbindungen ergänzt. Für das Vorliegen dieser finden hier dieselben Kriterien wie dort Anwendung (s.Kap.3.3.1): Die H-Se-Abstände umfassen den Bereich zwischen 2.640 und 3.015 Å, die N-H-Se-Winkel belaufen sich auf 144.5 bis 173.6°.

Abbildung 66 stellt die Umgebung des $[\text{As}_4\text{Se}_6]^{4-}$ -Anions durch die NH_3 -Moleküle dar, mit denen es durch Wasserstoffbrücken verknüpft ist. Tabelle 31 enthält die zugehörigen Abstände und Winkel.

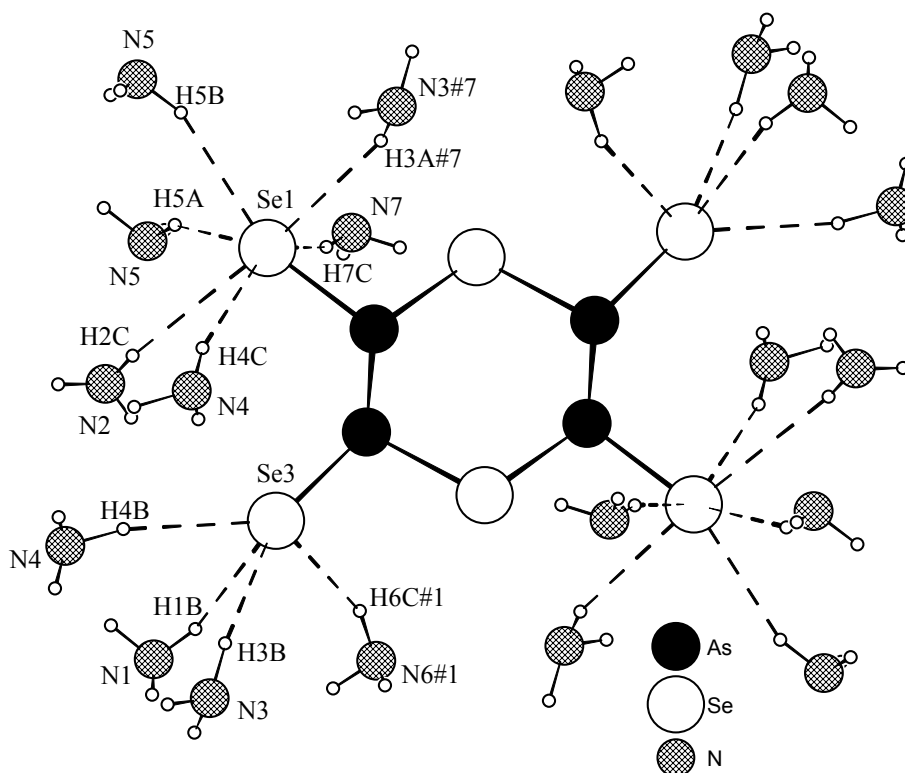


Abb. 67: H-Brücken zum $[\text{As}_4\text{Se}_6]^{4-}$ -Anion

(Der Übersichtlichkeit halber Li^+ -Ionen weggelassen, nur Atome einer symmetrieunabhängigen Hälfte gekennzeichnet)

Se3 - H6C#1	2.827	N6#1 - H6C#1 - Se3	160.1
- H3B	2.638	N3 - H3B - Se3	173.6
- H1B	2.867	N1 - H1B - Se3	155.7
- H4B	2.676	N4 - H4B - Se3	167.3
Se1 - H4C	2.728	N4 - H4C - Se1	165.7
- H2C	3.005	N2 - H2C - Se1	166.0
- H5A	2.881	N5 - H5A - Se1	153.8
- H5B	2.768	N5 - H5B - Se1	144.5
- H3A#7	3.015	N3#7 - H3A#7 - Se1	156.1
- H7C	2.874	N7 - H7C - Se1	163.3

Tab. 31: Abstände (Å) und Winkel (°) der H-Brücken zum $[\text{As}_4\text{Se}_6]^{4-}$ -Anion

Erwartungsgemäß sind ausschließlich die exocyclisch gebundenen, negativ geladenen Se-Atome als Akzeptoren bezüglich der H-Brückenbindungen beteiligt. Dabei ist Se1 an sechs, Se3 an vier solcher Wechselwirkungen beteiligt, so daß sich deren Zahl, auf das gesamte Molekül bezogen, auf 20 beläuft. Die im Vergleich zu Se1 um zwei geringere Anzahl der H-Brücken zu Se3 wird durch die etwas größere Stärke dieser ausgeglichen, was an den Abständen ablesbar ist: Der mittlere Se3-H-Abstand beträgt 2.752 Å, während sich der mittlere Se1-H-Abstand auf 2.879 Å beläuft. Desgleichen findet die Wechselwirkung zu Se3 im Mittel unter einem stumpferen Winkel statt als zu Se1 (164.2° im Vergleich zu 158.2°). Die an den H-Brückenbindungen beteiligten NH₃-Moleküle stammen aus insgesamt 18 Tetraamminlithiumkomplexen. Die aus diesen Wechselwirkungen resultierende Umgebung der beiden symmetrieunabhängigen [Li(NH₃)₄]⁺-Kationen wird in Abbildung 68 und 69 dargestellt.

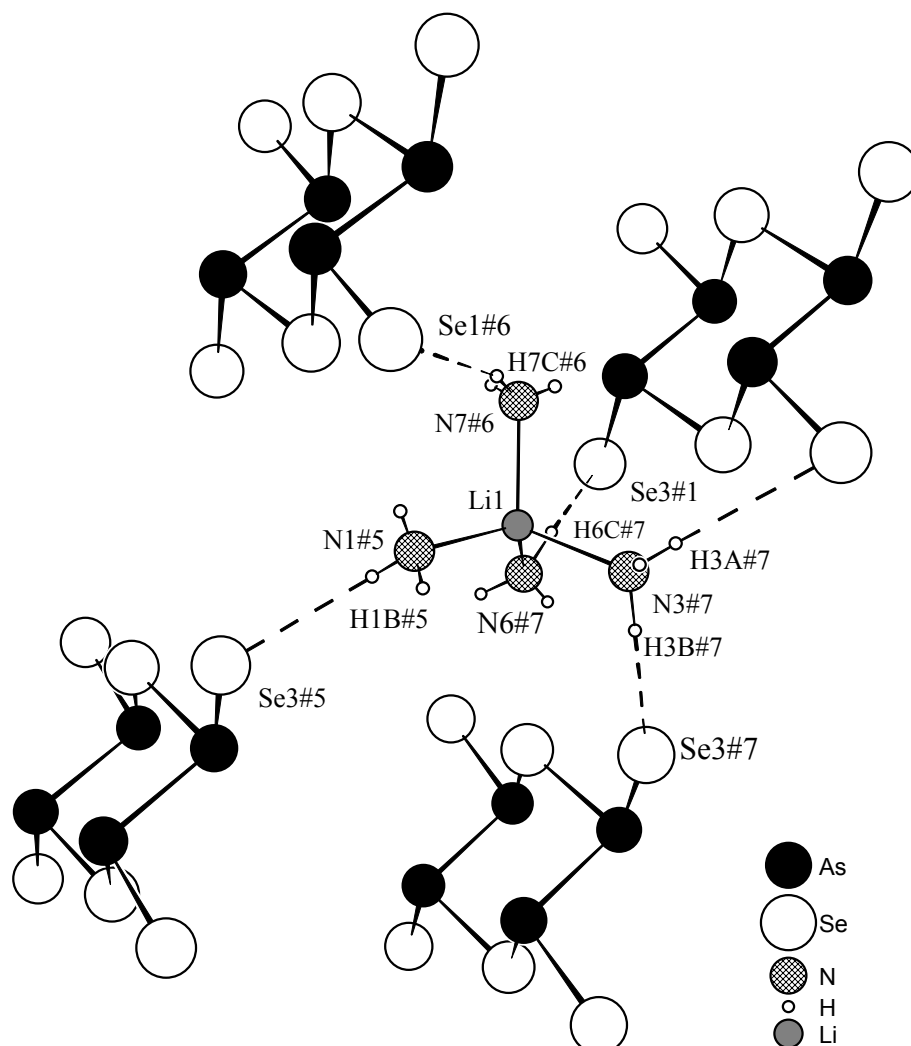


Abb. 68: H-Brücken ausgehend von Tetraamminlithium(1)

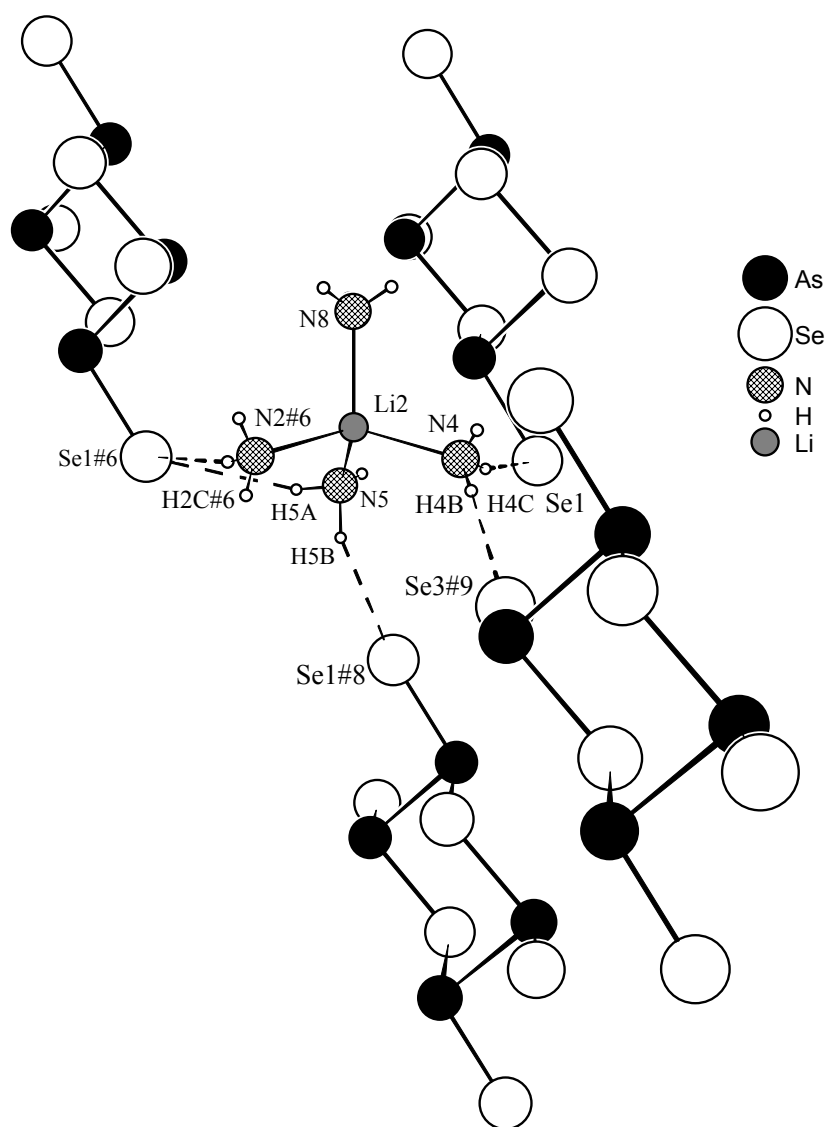


Abb. 69: H-Brücken ausgehend von Tetraamminlithium(2)

Beide unabhängige $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe sind an jeweils fünf H-Brückenbindungen beteiligt, die zu Se-Atomen von je vier $[\text{As}_4\text{Se}_6]^{4-}$ -Anionen ausgebildet werden. Alle an Li1 gebundenen NH_3 -Moleküle fungieren als H-Donoren, wobei eines zwei H-Atome diesen Wechselwirkungen zur Verfügung stellt. Von den mit Li2 verknüpften NH_3 -Molekülen sind nur drei an den H-Brücken beteiligt. Dafür nehmen zwei der zu diesem Komplex gehörenden NH_3 -Moleküle mit jeweils zwei H-Atomen an der Ausbildung der H-Brückenbindungen teil. Abbildung 70 stellt das H-Brückennetzwerk anhand eines Ausschnitts der Struktur des $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{As}_4\text{Se}_6]$ dar. Die H-Brücken werden hier der Übersichtlichkeit halber durch die korrespondierenden N-Se-Kontakte dargestellt. Die durch diese Wechselwirkungen resultierenden Distanzen zwischen diesen Atomen umfaßt die Spanne zwischen 3.614 und 3.874 Å.

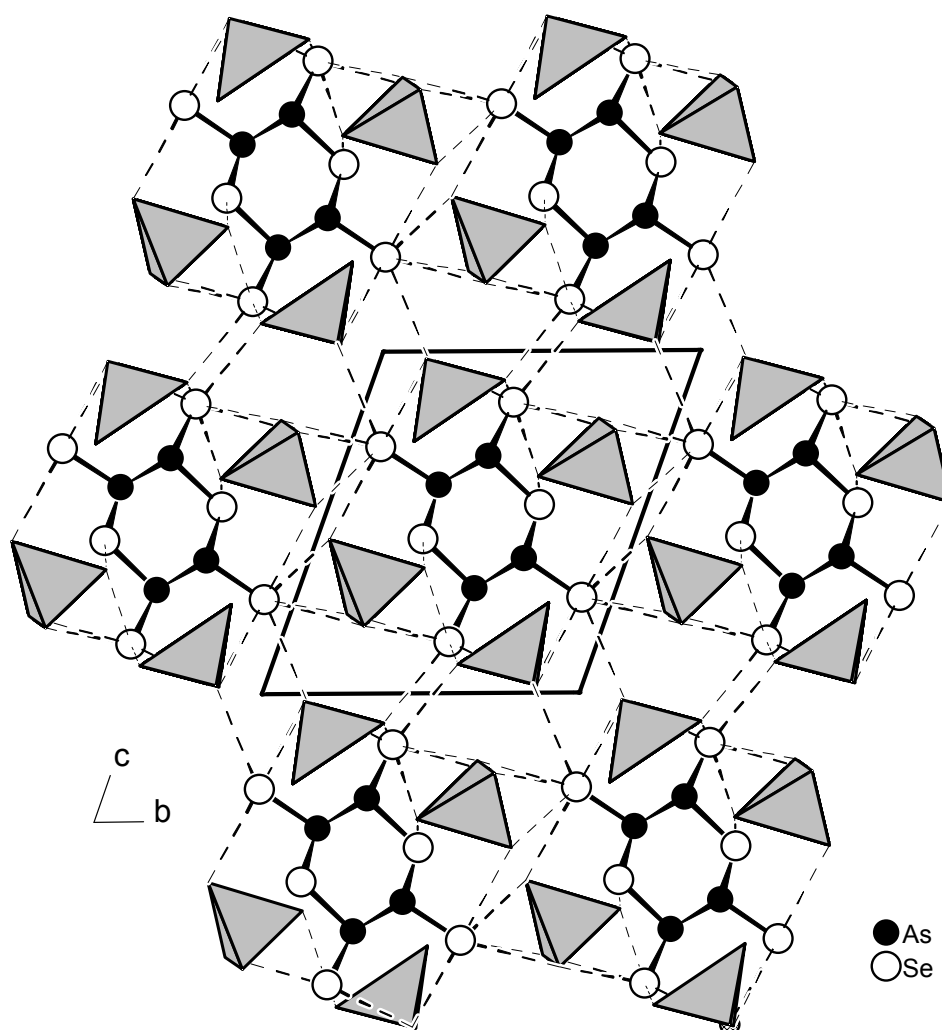


Abb. 70: Ausschnitt der Struktur von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{As}_4\text{Se}_6]$ in Projektion entlang der a -Achse (Tetraamminlithiumkomplexe in Polyederdarstellung)

4.3.2 [Li(NH₃)₄]₄[As₄Te₆]

Darstellung

In ein Schlenkgefäß wurden 5 mg (7 mmol) Li und 307 mg (1.52 mmol) AsTe gegeben. Nach Einkondensation von ca. zehn ml NH₃ bei 77 K wurde der Ansatz zwei Wochen bei 238 K gelagert. In dieser Zeit wuchsen in der Lösung tiefrote, leistenförmige Kristalle, von denen einer für ein Röntgenbeugungsexperiment präpariert und auf dem IPDS vermessen wurde.

Röntgenographische Charakterisierung

Die Indizierung der im Orientierungsmodus aufgenommenen Reflexe ergab eine Elementarzelle mit trikliner Metrik. Nach Aufnahme und Integration eines Datensatzes führte die Strukturlösung mit Hilfe der Direkten Methoden auf die Lagen von zwei As- und drei Te-Atomen in der asymmetrischen Einheit, welche in einem ersten Lauf isotrop verfeinert wurden. In der darauf berechneten Differenzfouriersynthese hoben sich die Lagen von acht N- und zwei Li-Atomen ab und wurden isotrop verfeinert. Nach analytischer Absorptionskorrektur und anisotroper Verfeinerung des Modells konnten alle an die N-Atome gebundenen H-Atome in der Differenzfouriersynthese aufgefunden und isotrop verfeinert werden.

Tabelle 32 enthält alle Daten zur Strukturermittlung.

Anzahl der Frames	150
φ -Inkrement	1.8
Belichtungszeit (min)/Frame	8
Kristallgröße (mm)	0.6 x 0.1 x 0.2
Meßtemperatur (K)	123
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a (Å)	7.728(1)
b (Å)	10.768(1)
c (Å)	12.848(2)
α (°)	104.24(2)
β (°)	105.36(1)
γ (°)	95.22(2)
V (Å ³)	985.2(2)
Z	1
M (g·mol ⁻¹)	1365.6
ρ_c (g·cm ⁻³)	2.302
F (000)	616
μ (MoK α)(mm ⁻¹)	7.733
θ -Bereich (°)	1.98 - 25.08
Gesamtzahl der Reflexe	9531
Zahl der unabhängigen Reflexe (R_{int})	3261 (0.0579)
Zahl der Parameter	144
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0348
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0885
R_1 (alle Daten)	0.0379
wR_2 (alle Daten)	0.0896
GooF	1.014
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	1.268/-1.290

Tab. 32: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von [Li(NH₃)₄]₄[As₄Te₆]

Strukturbeschreibung

Das hier vorliegende Anion ist isoster zum im vorherigen Kapitel beschriebenen cyclo-[As₄Se₆]⁴⁻ (Abb. 71).

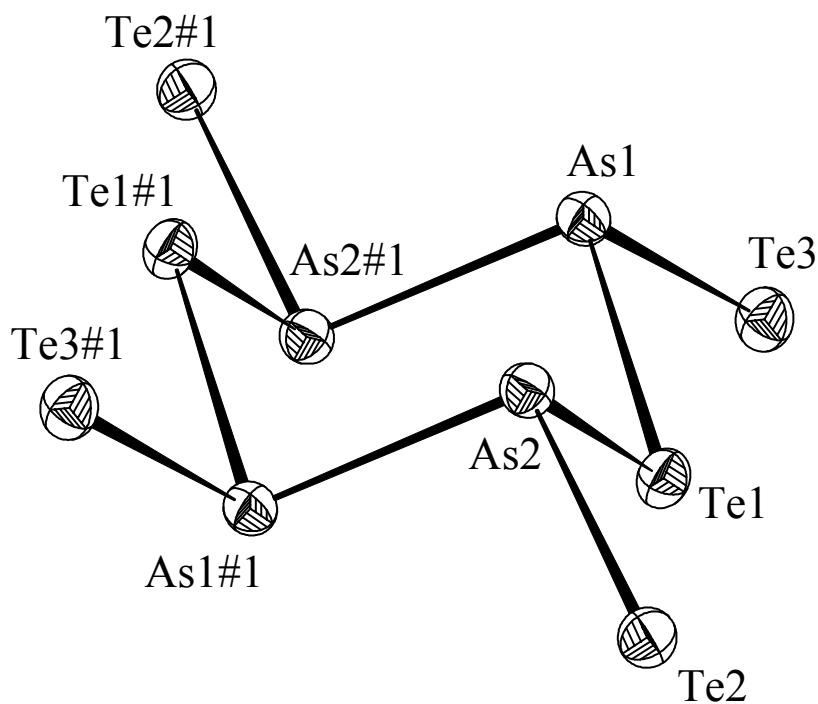


Abb. 71: ORTEP-Plot des cyclo-[As₄Te₆]⁴⁻-Anions in [Li(NH₃)₄]₄[As₄Te₆]
(Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome

#1 -x+1, -y+1, -z+1

2 x As1 - As2	2.3474(8)	2 x As1 - Te1 - As2	101.40(3)
2 x As1 - Te3	2.5651(9)	2 x Te3 - As1 - Te1	94.10(3)
2 x As1 - Te1	2.6148(7)	2 x Te3 - As1 - As2	101.09(3)
2 x As2 - Te2	2.5653(7)	2 x Te1 - As1 - As2	93.15(3)
2 x As2 - Te1	2.6139(9)	2 x Te2 - As2 - Te1	96.89(3)
		2 x Te1 - As2 - As1	93.23(3)
		2 x Te2 - As2 - As1	99.75(3)

Tab. 33: Abstände (Å) und Winkel (°) im [As₄Te₆]⁴⁻-Anion

Das vorliegende Anion ist bereits in den Verbindungen $[\text{Ba}(\text{en})_4]_2[\text{As}_4\text{Te}_6]$ ^[46] und $[\text{NMe}_4]_4[\text{As}_4\text{Te}_6] \cdot 2\text{en}$ ^[47] aufgefunden worden. Die hier beobachteten As-As- und As-Te-Abstände sind mit denen dieser Phasen vergleichbar:

	\bar{d} As-As (Å)	\bar{d} As-Te _{endo}	\bar{d} As-Te _{exo}
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Te}_6]$	2.437	2.614	2.565
$[\text{Ba}(\text{en})_4]_2[\text{As}_4\text{Te}_6]$	2.440	2.612	2.547
$[\text{NMe}_4]_4[\text{As}_4\text{Te}_6] \cdot 2\text{en}$	2.457	2.617	2.541

In den Strukturen aller drei Verbindungen liegen die Anionen isoliert vor und werden durch Kationen, welche von stickstoffhaltigen Liganden koordiniert sind, voneinander separiert.

Da Tellur zur Oktetaufweitung neigt, ist seine Festkörperchemie oftmals geprägt durch sekundäre Wechselwirkungen, die die Te-Atome untereinander ausbilden. Die kürzeste hier beobachtete Te-Te-Distanz ist mit 3.791 Å zwar kürzer als der zweifache van der Waals-Radius des Tellur (2.1 Å ^[27]), die Differenz zum Te-Te-Einfachbindungsabstand (2.70 Å ^[27]) beträgt jedoch über ein Å, so daß hier nicht von echten sekundären Wechselwirkungen auszugehen ist. Solche Wechselwirkungen werden in der Literatur bis zu einem Te-Te-Abstand von ca. 3.5 Å diskutiert ^[41].

Da die in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen die gleiche Zusammensetzung aufweisen und in der gleichen Raumgruppe kristallisieren, sollen hier die beiden Strukturen auf gemeinsame Merkmale hin untersucht werden.

Die Volumenvergrößerung von ca. 100 Å³ beim Wechsel von der selen- zur tellurhaltigen Phase wird nicht durch Elongation der Gitterabstände erreicht, sondern durch eine Aufweitung der Elementarzellenwinkel (s. Tab. 29 und 32).

Beide Strukturen sind mit gleicher Ursprungswahl der Elementarzellen gelöst worden: In beiden liegt der Schwerpunkt des cyclischen Anions auf dem Inversionszentrum in 1/2, 1/2, 1/2 (Wyckoffsymbol 1h in $P\bar{1}$).

Wie den Abbildungen 72a und b zu entnehmen ist, unterscheiden sich die beiden Strukturen in der Orientierung des translationsinvarianten Motivs um das Symmetriezentrum.

In den Strukturen liegt eine aus vier Atomen bestehende Ebene der Ringe nahezu parallel zur bc-Ebene der Elementarzelle. Der Hauptunterschied liegt in der Verdrehung der beiden Ringe um die a-Achse.

Dies wird in den Abb. 73 und b verdeutlicht, in denen ebenfalls die erste Koordinationssphäre der Anionen durch vier Tetraamminlithiumkomplexe angedeutet ist. Die durch diese aufgespannte Ebene ist in beiden Strukturen nahezu senkrecht zu der Ringebenen orientiert, welche wiederum wie oben erwähnt näherungsweise parallel zur b,c-Ebenen angeordnet ist.

Diese ladungsneutralen Einheiten werden durch die Translationssymmetrie in a-Richtung gestapelt (Abb. 74a und b)

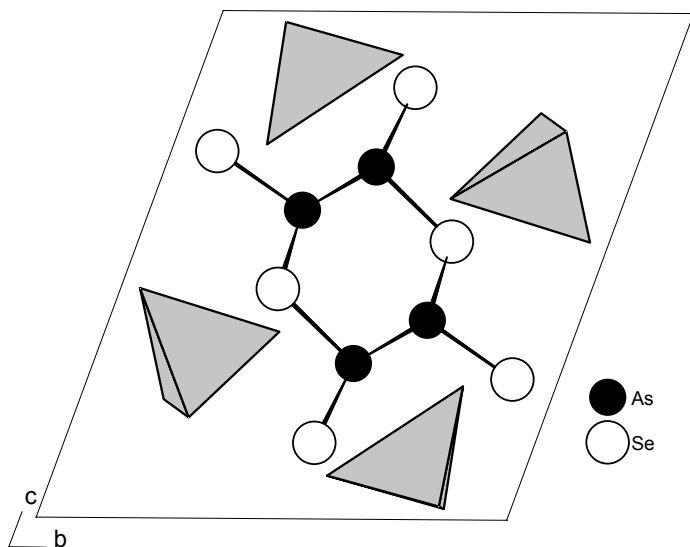


Abb. 72a: Elementarzelle der Struktur von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Se}_6]$ in Projektion auf die bc-Ebene ($[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ wie in allen folgenden Abbildungen in Polyederdarstellung)

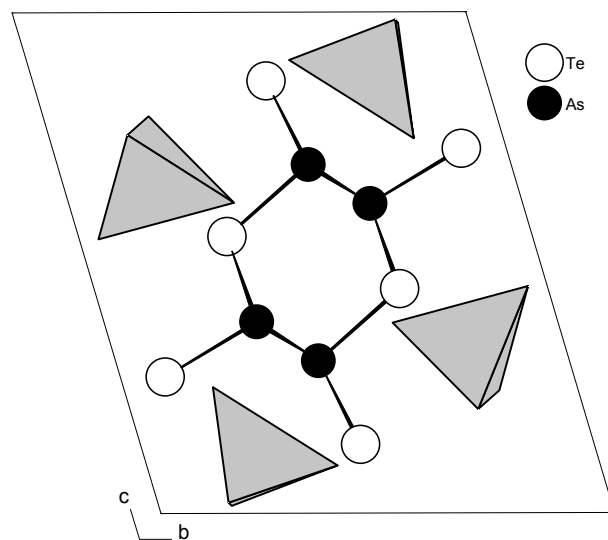


Abb. 72b: Elementarzelle der Struktur von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Te}_6]$ in Projektion auf die bc-Ebene

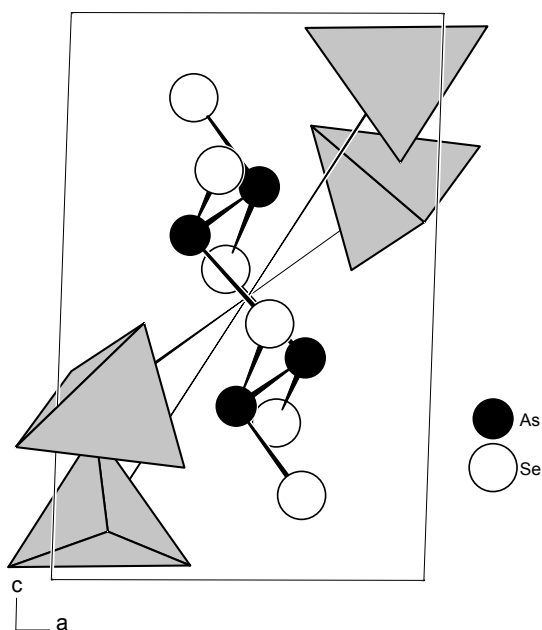


Abb. 73a: Projektion der Elementarzelle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Se}_6]$ auf die ac-Ebene (Koordinationsumgebung des Anions angedeutet)

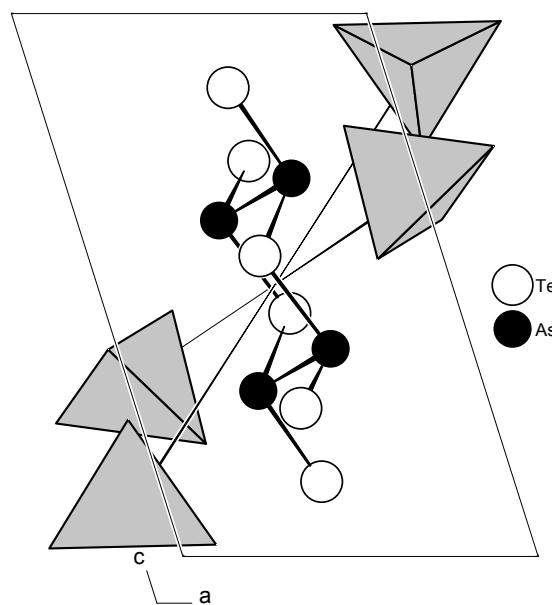


Abb. 73b: Projektion der Elementarzelle des $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Te}_6]$ auf die ac-Ebene

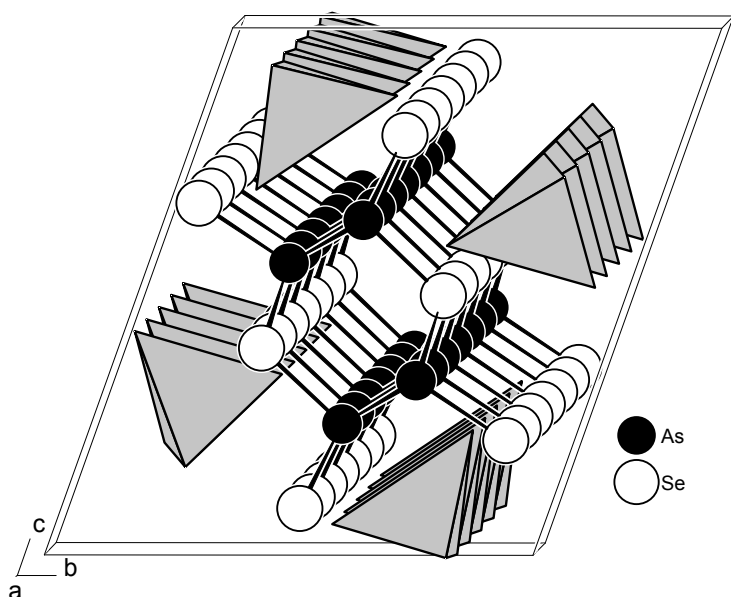


Abb. 74a: Stapelung der $[\text{As}_4\text{Se}_6]^{4-}$ -Anionen und der sie umgebenden $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Kationen in a-Richtung

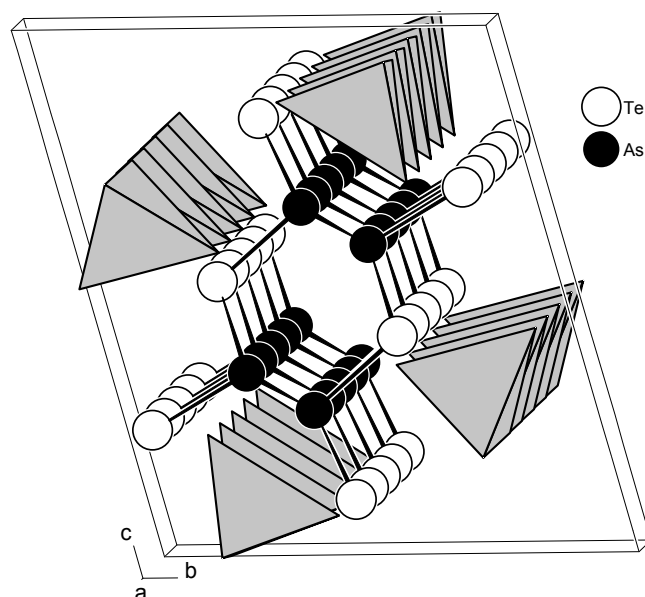


Abb. 74b: Stapelung der $[\text{As}_4\text{Te}_6]^{4-}$ -Anionen und der sie umgebenden $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Kationen in a-Richtung

Die in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Se}_6]$ beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen müssen auch für die hier beschriebene Verbindung in Betracht gezogen werden. Betrachtet man als Kriterium für das Vorhandensein von N-H-Te-H-Brückenbindungen die Unterschreitung des Te-H-Abstandes unterhalb der Summe aus van der Waals-Radius des Wasserstoffs (1.2 \AA ^[27]) und des Ionenradius von Te^{2-} (2.07 \AA ^[18]), so müsste allen Te-H-Distanzen unterhalb von 3.27 \AA Wechselwirkungscharakter zugesprochen werden. Bei Erniedrigung dieser Grenze auf 3.2 \AA erhält man ein dem $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Se}_6]$ entsprechendes Verknüpfungsmuster hinsichtlich der H-Brückenbindungen zu den Te-Atomen. Wie dort sind auch hier nur die exocyclisch gebundenen Chalkogenatome an diesen beteiligt, wobei ebenfalls in Analogie zur selenhaltigen Verbindung ein Te-Atom als Akzeptor für sechs, das andere für vier H-Atome fungiert.

Abbildung 75 stellt die zum $[\text{As}_4\text{Te}_6]^{4-}$ -Anion ausgebildeten Wasserstoffbrücken dar. Auf die Darstellung der von den $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Ionen ausgehenden Wasserstoffbrücken, sowie auf eine tabellarische Aufstellung der korrespondierenden Abstände und Winkel wird hier verzichtet.

Abbildung 76 zeigt anhand eines Ausschnitts der Struktur von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Te}_6]$ das aus diesen H-Brückenbindungen resultierende Netzwerk, wobei die H-Atome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind (korrespondierende N-Te-Abstände zwischen 3.881 und 4.059 \AA).

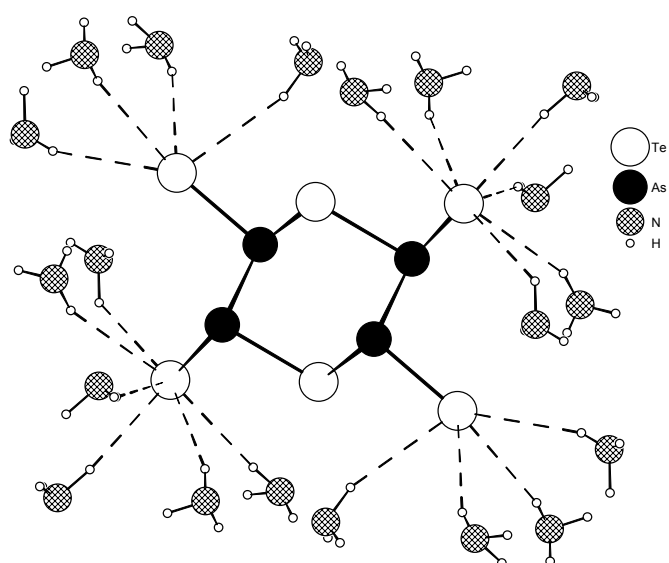


Abb. 75: H-Brücken zum $[\text{As}_4\text{Te}_6]^{4-}$ -Anion in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{As}_4\text{Te}_6]$

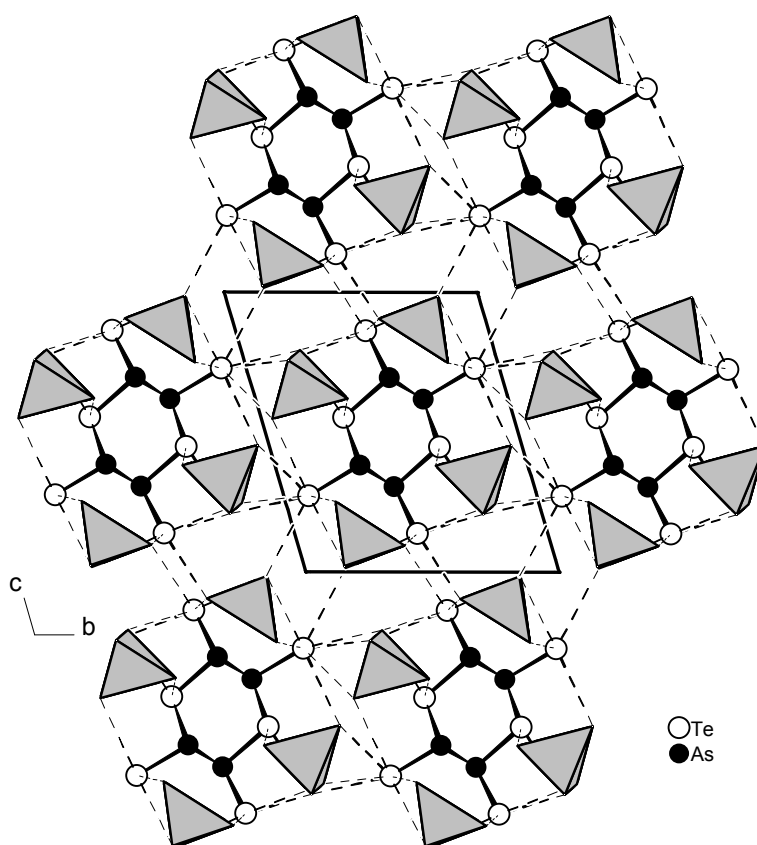


Abb. 76: Ausschnitt der Struktur von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{As}_4\text{Te}_6]$ in Projektion entlang der a-Achse (Tetraamminlithiumkomplexe in Polyederdarstellung)

5 Chalkogenoarsenate mit käfigstrukturiertem Arsengerüst

5.1 Einführung

Die Catenierungsfähigkeit der Elemente der fünften Hauptgruppe ist für Phosphor am stärksten ausgeprägt. Dies zeigt sich schon an der Vielfalt seiner Elementstrukturen, die sich nicht durch unterschiedliche Packungsweisen des gleichen Motivs unterscheiden, sondern in denen Phosphor jeweils verschiedene kovalente Gerüste ausbildet ^[48]. Betrachtet man die Molekül- und Festkörperchemie dieses Elements, so beeindruckt die Vielfalt der vorliegenden Verknüpfungsmuster. Diese ist besonders deutlich in der Chemie der Oligo- und Polyphosphane ^[49], sowie der zahlreichen Festkörperverbindungen, in denen anionische Phosphorteilgerüste in den unterschiedlichsten Molekülstrukturen vorliegen, ausgearbeitet worden ^[50].

Trotz seiner geringeren Neigung, homoatomare Bindungen auszubilden, sind auch vom Arsen in der Vergangenheit zahlreiche Verbindungen entdeckt worden, die diese aufweisen. Besonders faszinierend bezüglich ihres strukturellen Aufbaus sind in diesem Zusammenhang polycyclische Käfigmoleküle wie z.B. das homoatomare Zintl-anion As_7^{3-} . Neben diesem sehr stabilen Molekülanion, welches auch in zahlreichen anderen Verbindungen aufgefunden wurde (z.B. in $\text{Ba}_3\text{As}_{14}$ ^[51], $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7\cdot\text{NH}_3$ ^[2] oder in $\text{Cs}_3\text{As}_7\cdot 6\text{NH}_3$ ^[2]) existiert als zweites käfigstrukturiertes Zintl-anion des Arsens das As_{11}^{3-} . Dieses auch vom Phosphor und Antimon bekannte Anion ist so aus sechs miteinander kondensierten Fünfringen aufgebaut, daß eine trishomocubananaloge Struktur resultiert (s. Abb. 77).

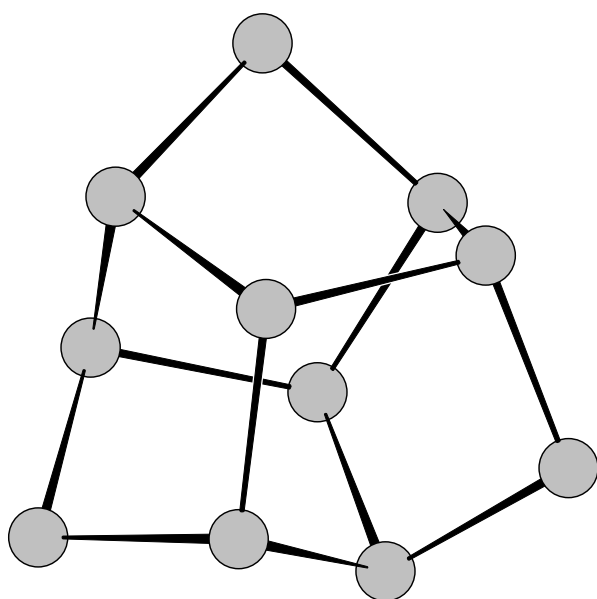


Abb. 77: E_{11}^{3-} -Anion (E = P, As, Sb)

Dies sind bisher die einzigen bekannten homoatomaren polycyclischen Spezies des Arsens (es existiert zwar noch ein As_{22}^{4-} , dieses kommt jedoch nicht durch eine Kondensation zweier As_{11}^{3-} -Anionen zustande, woraus eine neue Käfigstruktur resultieren würde, sondern durch einfache Verknüpfung dieser über eine zweigliedrige Brücke, so daß die Grundstruktur der Käfige erhalten bleibt ^[52]).

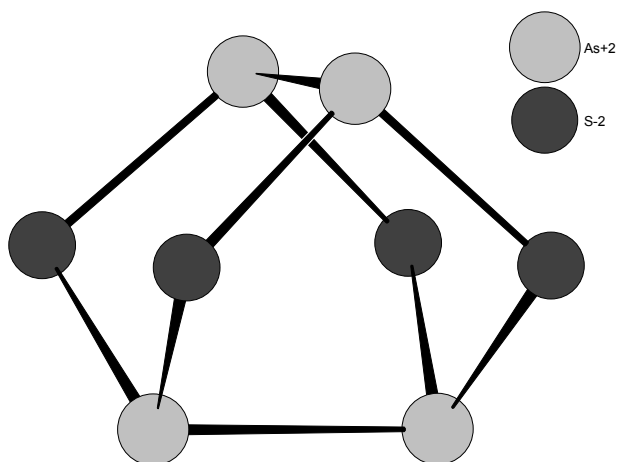
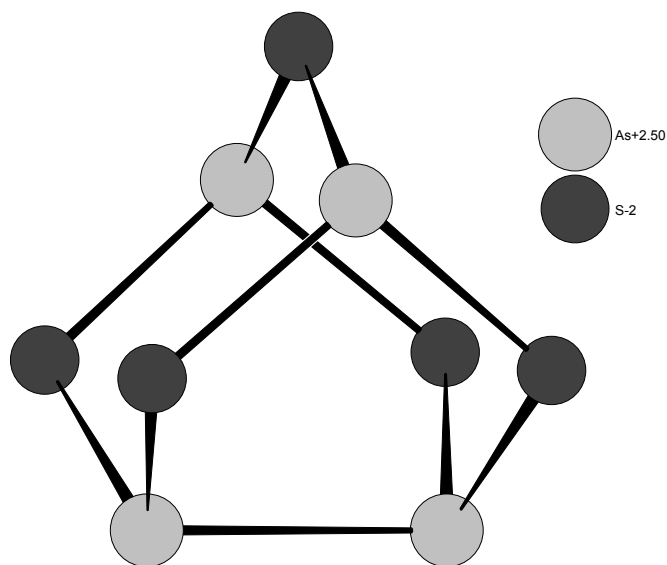
Vom Phosphor hingegen sind eine Vielzahl weiterer oligo- und polymerer käfigstrukturierter Spezies bekannt. Charakteristische Baueinheiten, aus

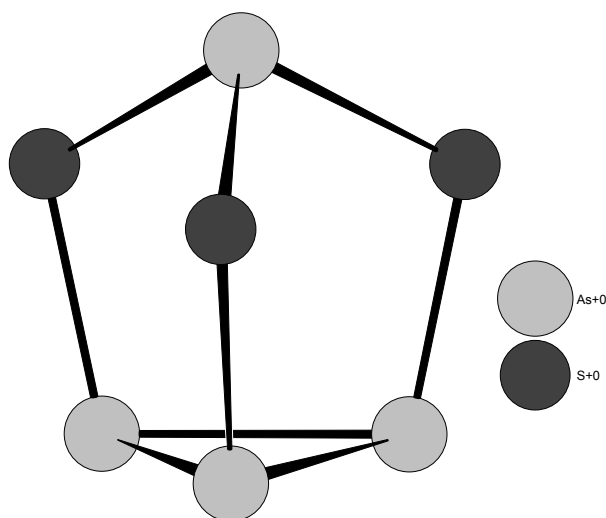
denen diese aufgebaut sind, stellen nortricyclen- und norbornananaloge Käfige sowie Gerüste, die sich von der Struktur des As_4S_4 und des As_4S_5 ableiten, dar.

Die Verknüpfung und Kondensation dieser und anderer Baugruppen führt zu der oben erwähnten Vielfalt der beobachteten Strukturen von Phosphoroligo- und polymeren.

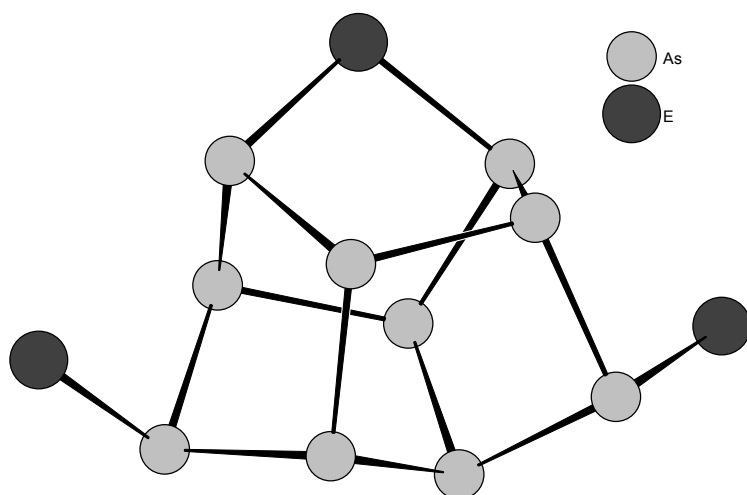
Im Bereich der Chalkogenoarsenate sind mittlerweile zahlreiche Vertreter bekannt, in denen ebenfalls homoatomare As-As-Bindungen vorliegen. Auch in dieser Arbeit sind bereits zwei Vertreter beschrieben worden, deren cyclische Anionen As-As-Bindungen aufweisen (s. Kap. 4.3).

Polycyclische Käfigstrukturen sind jedoch auch in dieser Stoffklasse rar. Dennoch ist mit As_4S_4 , welches das Mineral Realgar aufbaut, ein schon klassisch zu nennendes Käfigmolekül unter ihnen zu finden (s. Abb. 78). Weitere ungeladene Arsenchalkogenide stellen das As_4S_5 und das As_4E_3 ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) dar (Abb. 79 und 80). Von Letzterem leitet sich das homoatomare Zintlion As_7^{3-} ab, welches durch formalen Ersatz der Chalkogenatome durch isolobale As^- -Fragmente gebildet wird.

Abb. 78: As_4S_4 Abb. 79: As_4S_5

Abb. 80: As_4E_3 (E = S, Se)

Moleküls bekannt: Im $\text{As}_{10}\text{E}_3^{2-}$ (E = S, Se, Te) wird ein divalentes und damit einfach geladenes As- durch ein Chalkogenatom ersetzt. Zusätzlich sind zwei Chalkogenatome exocyclisch an die beiden noch verbleibenden zweibindigen As-Atome gebunden. Die Ladung des so modifizierten Anions beträgt damit zwei ^[54, 55, 56] (s. Abb. 81).

Abb. 81: $\text{As}_{10}\text{E}_3^{2-}$ -Anion (E = S, Se, Te)

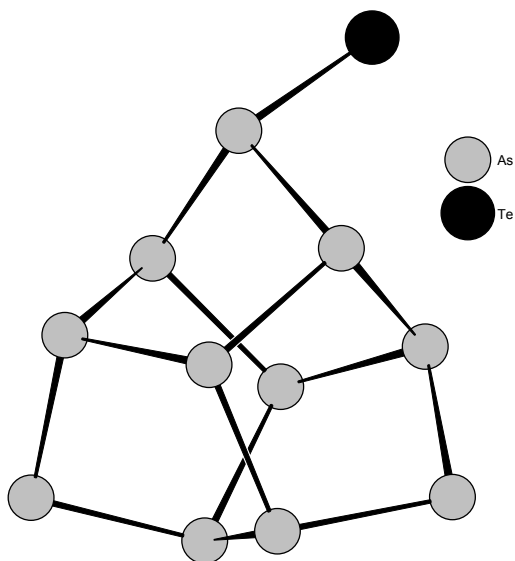
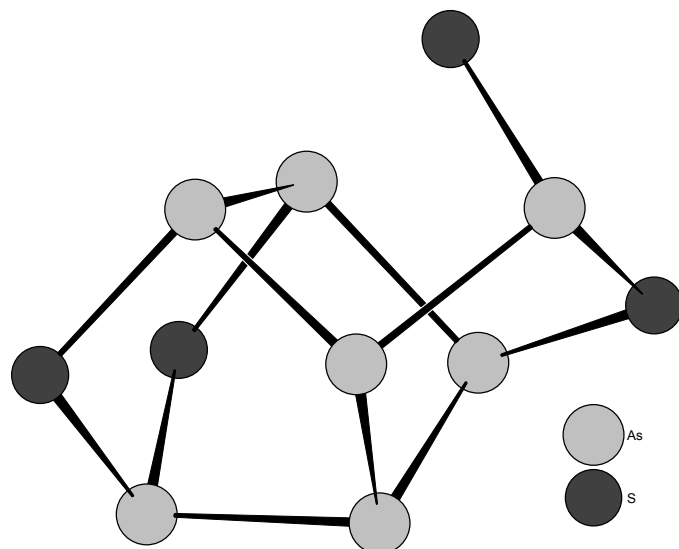
durch As-Atome ersetzt wurden. Diese werden durch eine As-S-Gruppierung miteinander verbrückt. Das As-Atom dieser Gruppe ist an ein monovalentes S-Atom gebunden, welches die Ladung des Käfigs trägt (s. Abb. 83).

Die bisher bekannten anionischen Chalkogenoarsenatspezies mit Käfigstruktur leiten sich bis auf eine Ausnahme vom As_{11}^{3-} ab. Dabei führt die Substitution eines oder mehrerer zweibindiger As- durch Chalkogenatome zu einer Verringerung der Ladung innerhalb des Käfigs. Bei vollständigem Ersatz erhält man so ein ungeladenes Molekül. Solch eines wurde in der Phosphorchemie in Form des P_8Se_3 , welches in der Verbindung $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ vorliegt, aufgefunden ^[53].

Im Falle des Arsens sind bisher zwei Substitutionsmuster bezüglich dieses

Eine einfachere Variation des As_{11}^{3-} -Käfiganions ist im $\text{As}_{11}\text{Te}^{3-}$ verwirklicht. In diesem bleibt der Grundkörper aus elf As-Atomen erhalten. An eines der drei divalenten As-Atome ist ein Te-Atom gebunden, welches nun die Ladung trägt. Die Gesamtzahl der Ladungen von drei bleibt dadurch erhalten ^[57] (s. Abb. 82).

Eine von der Geometrie des As_{11}^{3-} abweichende Struktur wird vom As_7E_4^- -Anion (E = S, Se) realisiert ^[2, 58]. Dessen Aufbau leitet sich vom As_4S_4 -Käfig ab, in dem zwei S-

Abb. 82: $\text{As}_{11}\text{Te}_3^-$ -AnionAbb. 83: As_7E_4^- -Anion ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) ^[xxx, xxx]

Allen Käfigmolekülen der fünften Hauptgruppe, ob homo- oder heteroatomar aufgebaut, ist gemeinsam, daß ihre Gerüste vorwiegend aus Fünf- und Sechsringen bestehen. Fünfringe überwiegen dabei zahlenmäßig bei weitem, so daß sie als charakteristische Einheiten dieser polycyclischen Moleküle betrachtet werden können. Tatsächlich wurde für Phosphor, von dem, wie oben erwähnt, die weitaus meisten solcher kovalenten Gerüste bekannt sind, die Regel aufgestellt, daß für eine bestimmte Anzahl von P-Atomen dasjenige Isomer die bevorzugte Form darstellt, welches die größte Anzahl Fünfringe aufweist ^[49]. Diese und andere von M. Baudler aufgestellten Regeln wurden in einer theoretischen Arbeit, die die strukturelle Systematik kovalenter Phosphorgerüste behandelt, bestätigt und durch weitere Gesetzmäßigkeiten erweitert ^[59].

Im Verlauf dieser Arbeit sind zwei Selenoarsenatanionen entdeckt worden, die bezüglich ihrer Struktur das Gebiet der polycyclischen Moleküle des Elements Arsen erweitern. Ihr Aufbau folgt keiner bereits bekannten Architektur hinsichtlich der As-As-Verknüpfung. Sie weisen jedoch Analogien zu Phosphoroligo- und polymeren auf und zeigen damit, daß die Bildung von Arsenkäfigmolekülen den gleichen Gesetzmäßigkeiten unterliegen, wie sie für das hochentwickelte Gebiet der polycyclischen Phosphorchemie formuliert worden sind.

5.2 $[\text{As}_{22}\text{Se}_4]^{8-}$

Darstellung

13.6 mg (1.9 mmol) Li und 1.372 g (8.9 mmol) As_4Se_4 wurden in ein Schlenkgefäß gegeben und ca. 15 ml NH_3 bei 77 K aufkondensiert. Die Reaktionsmischung wurde dann bei 238 K mehrere Wochen gelagert. Als einziges kristallines Produkt dieser Umsetzung fiel ein sehr kleiner nadelförmiger Kristall an, der für ein Röntgenbeugungsexperiment präpariert und auf dem IPDS vermessen wurde.

Röntgenographische Charakterisierung

Die im Orientierungsmodus erfaßten Reflexe konnten für eine Elementarzelle trikliner Metrik indiziert werden. Durch die geringe Größe des Kristalls bedingt war dessen Qualität für ein Röntgenbeugungsexperiment sehr schlecht: Fehler im Kristallgefüge wie die Mosaizität gewannen dadurch großen Einfluß auf die Qualität der Beugungsdaten. Zudem ist die Streukraft des Kristall so gering gewesen, daß Reflexe bei höherem θ -Winkel nur mit sehr schwacher Intensität oder gar nicht erfaßt werden konnten. Dies äußerte sich darin, daß das Programm "Profile" des IPDS-Softwaresupports nur statische Profile berechnen konnte, das heißt die $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ -Aufspaltung nicht berücksichtigt wurde. Die Schwäche und die damit einhergehende Ungenauigkeit der Reflexintensitäten bei größerem θ bedingte zudem die geringe Aussagekraft der höheren Auflösungsschalen. Bei der Strukturlösung und -verfeinerung konnten deshalb lediglich die Lagen der phasenbestimmenden, schwereren As- und Se-Atome bestimmt werden. Eine Differenzfouriersynthese auf Basis des so erhaltenen Modells aus 22 As- und vier Se-Atomen in der asymmetrischen Einheit war so diffus, daß sie keinen Aufschluß über die Ortsparameter der vorhandenen Leichtatome bot.

Die Kristallstruktur ist damit nicht vollständig bestimmt worden. Als Ergebnis wird hier nur die Struktur des vorhandenen Anions vorgestellt, dessen geometrische Parameter aus den genannten Gründen mit großen Fehlern behaftet sind.

Tabelle 33 enthält die Daten zur vorläufigen, rudimentären Strukturermittlung der Verbindung.

(Der Versuch, die Verbindung in größeren Ausbeuten zu erhalten, indem As mit Se im Verhältnis elf zu zwei zusammengeschmolzen wurde und mit vier Äquivalenten Li in $\text{NH}_3(\text{l})$ umgesetzt wurde, führte zu der in Kap. 3.3.1 beschriebenen Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3]\cdot\text{NH}_3$.)

Anzahl der Frames	200
ϕ -Inkrement ($^{\circ}$)	1.2
Belichtungszeit (min)/Frame	15
Kristallgröße (mm)	ca. 0.05 x 0.05 x 0.01
Meßtemperatur (K)	123
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a (\AA)	13.024(3)
b (\AA)	13.676(3)
c (\AA)	19.455(4)
α ($^{\circ}$)	99.93(3)
β ($^{\circ}$)	97.36(3)
γ ($^{\circ}$)	97.07(3)
V (\AA^3)	3347
Z	2
F (000)	1724
θ -Bereich ($^{\circ}$)	2.03 - 25.50
Gesamtzahl der Reflexe	28676
Zahl der unabhängigen Reflexe (R_{int})	11268 (0.3867)
Zahl der Parameter	104

Tab. 33: Kristallographische Daten zur (vorläufigen) Strukturermittlung der das $[\text{As}_{22}\text{Se}_4]^{8-}$ -Anion enthaltenden Verbindung

Strukturbeschreibung

Das hier vorliegende Anion besteht aus einem Käfig aus 22 As-Atomen. Die Se-Atome sind nicht Bestandteil dieses polycyclischen Gerüsts, sondern sind exocyclisch mit diesem verbunden.

Abbildung 84 stellt den Käfig in einem ball and stick-Modell mit Bezeichnung der Atome dar, während Abbildung 85 diesen als Drahtmodell zeigt, welches die Topologie der Ringverknüpfung deutlicher macht.

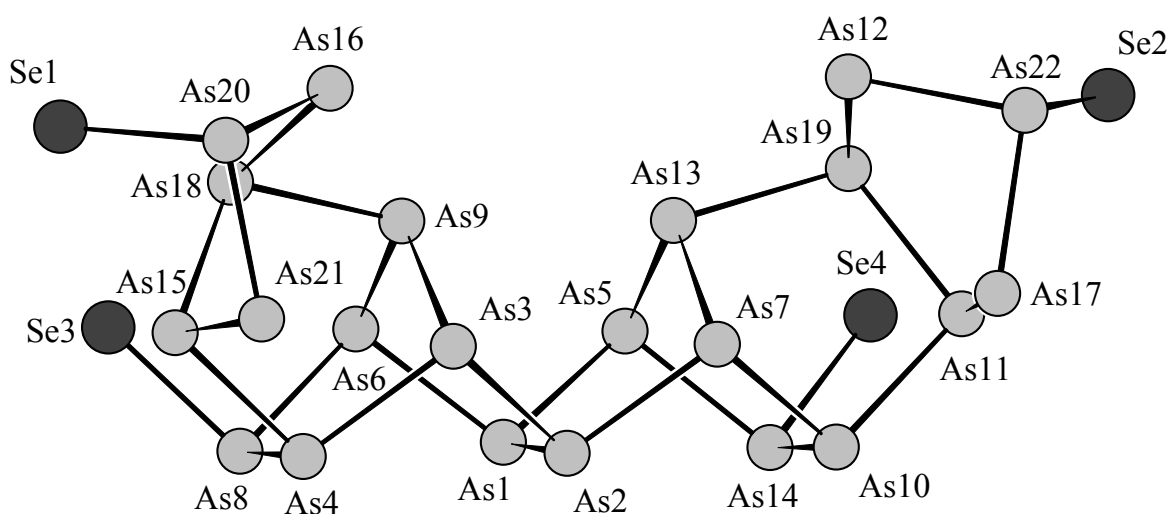


Abb. 84: Das $[\text{As}_{22}\text{Se}_4]^{8-}$ -Anion als ball and stick-Modell

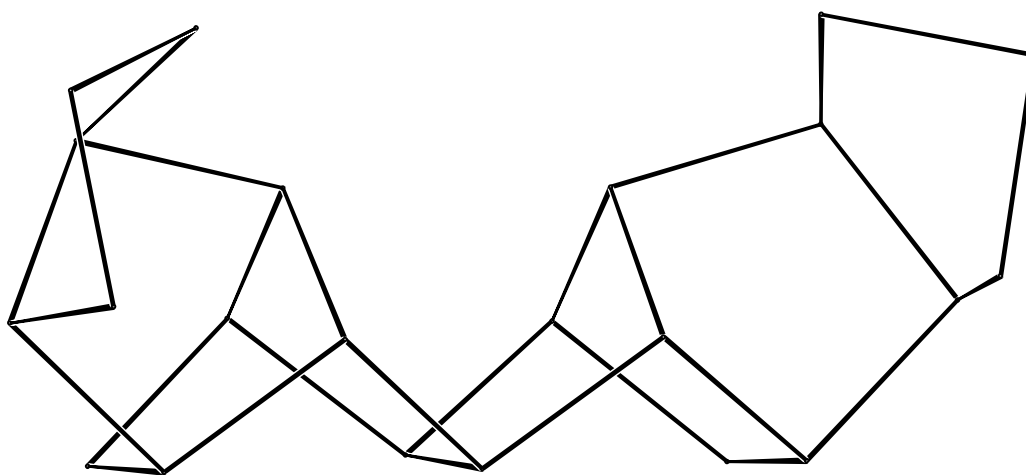


Abb. 85: As_{22} -Käfig des $[\text{As}_{22}\text{Se}_4]^{8-}$ -Anions als Drahtmodell (nur die den Käfig aufbauenden As-Atome gezeigt)

Tabelle 34 faßt die Abstände im $[\text{As}_{22}\text{Se}_4]^{8-}$ -Anion zusammen.

As16 - As20	2.44(1)	As1 - As5	2.43(1)
As16 - As18	2.54(1)	As5 - As13	2.45(1)
As18 - As9	2.51(1)	As5 - As14	2.46(1)
As18 - As15	2.49(1)	As2 - As7	2.45(1)
As15 - As21	2.48(1)	As7 - As13	2.43(1)
As15 - As4	2.45(1)	As7 - As10	2.43(1)
As21 - As20	2.43(1)	As10 - As11	2.46(1)
As8 - As4	2.56(1)	As10 - As14	2.52(1)
As8 - As6	2.44(1)	As11 - As17	2.48(1)
As6 - As9	2.45(1)	As11 - As19	2.51(1)
As6 - As1	2.46(1)	As17 - As22	2.46(1)
As4 - As3	2.45(1)	As19 - As12	2.52(1)
As3 - As2	2.44(1)	As12 - As22	2.43(1)
As3 - As9	2.43(1)	As20 - Se1	2.38(1)
As1 - As2	2.52(1)	As22 - Se2	2.35(1)
		As8 - Se3	2.39(1)
		As14 - Se4	2.40(1)

Tab. 34: Abstände (Å) im $[\text{As}_{22}\text{Se}_4]^{8-}$ -Anion

Die Struktur des As_{22} -Gerüsts wurde in der Chemie der Oligo- und Polyphosphane und -phosphide bisher nicht beobachtet. Es sind jedoch in ihm Fragmente erkennbar, welche in bereits bekannten Phosphoroligo- und polymeren enthalten sind. In topologischer Hinsicht stimmt die Verknüpfungsweise der As-Atome sogar mit der eines Ausschnitts aus einem Phosphorpolymer überein.

Beispielsweise lassen sich als zentrale Einheit zwei über eine zweigliedrige Brücke miteinander kondensierte Heptaarsanorborkäfige ausmachen. Solch ein Fragment liegt u.a. ebenfalls als zentrale Baueinheit im Oligophosphid P_{26}^{4-} des $\text{M}_4\text{P}_{26}\cdot 16\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) vor [60].

Die größte topologische Verwandtschaft des As_{22} -Käfigs besteht mit einem Fragment der helicalen Röhrenstruktur des ${}^1_\infty(\text{P}_7^-)$ in LiP_7 (Abb. 86) [61].

Die Topologie von Phosphorgerüststrukturen ist vor allem durch die Arbeiten von M. Baudler und in weiterentwickelter Form von Böcker und Häser untersucht und systematisiert worden. Auf letztgenannte Autoren geht auch eine Notation zurück, die existierende und hypothetische kovalente Strukturen des Phosphors sehr rationell kennzeichnet. Sie verwendet die Baudlersche Regel, daß sich durch eine formale 2 + 3-Cycloaddition von bestimmten Basisstrukturen größere Einheiten erzeugen lassen. Diese Regel berücksichtigt die schon oben erwähnte Beobachtung, daß vor allem Fünfringe am Aufbau polycyclischer

Phosphormoleküle beteiligt sind. Der kleinste "1,2-Reaktand" stellt dabei eine E₂-Gruppe dar, die kleinste 1,3-Komponente eine offenkettige E₃-Einheit.

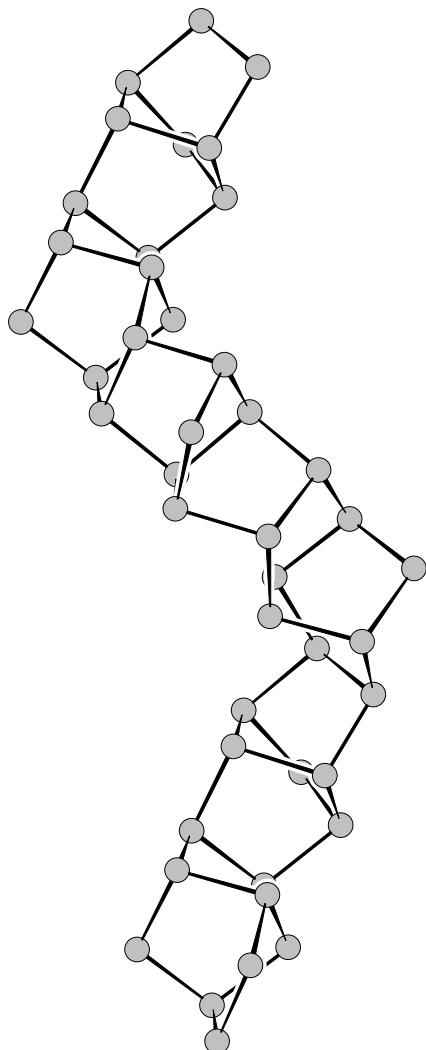


Abb. 86: ∞ (P₇⁻)-Stränge in LiP₇

Um die Rolle der Fragmente als 1,2- oder 1,3-Komponente zu unterscheiden, wird letztere in eckige Klammern gesetzt.

Dabei bedeuten geschlossene Klammern, daß die dort befindliche Einheit mit den links und rechts von ihm stehenden in einer 1,3-Weise "reagiert". Ist die Klammer einseitig offen, so schließt das betrachtete Gerüst mit dieser Gruppe ab, oder diese wirkt zusätzlich als "1,2-Reaktand" auf das nebenstehende 1,3-Fragment. 1,2-Komponenten werden ohne Klammern aufgeführt.

An zwei Beispielen soll die Vorgehensweise demonstriert werden: Ein Fünfring kann als E₃]E₂ bezeichnet werden. Da er jedoch eine herausragende Rolle beim Aufbau der hier beschriebenen Stoffklasse spielt, wird er als Basiskörper betrachtet und als E₅ bezeichnet.

Die im As₂₂-Käfig wie in zahlreichen Phosphorpolymeren auftretende Einheit aus zwei miteinander kondensierten Norbornankäfigen (s. Abb. 84 und 85) läßt sich als E₂[E₃]E₂[E₃]E₂ beschreiben. Alternativ hierzu läßt sie sich auch als E₂[E₅]E₅ kennzeichnen. Beide Beschreibungsweisen führen eindeutig auf das genannte Fragment. Der Vorteil der ersten Beschreibungsweise besteht jedoch darin, daß über die Topologie hinaus die Symmetrie, die aus der Verknüpfung der genannten Fragmente resultiert, deutlich wird.

Aus den ∞ (P₇⁻)-Strängen des LiP₇ können 22-atomige Fragmente herausgeschnitten werden, die die gleiche Topologie aufweisen wie der As₂₂-Käfig des [As₂₂Se₄]⁸⁻-

Anions. Das Verknüpfungssymbol ist deshalb für beide Gerüste dasselbe: E₅[E₅]E₂[E₅]E₅.

An dem Symbol erkennt man, daß die E₂-Brücke zwei äquivalente Fragmente miteinander verbindet. Diese stellen nicht nur analoge Verknüpfungsschemata dar, sondern werden durch eine Symmetrieeoperation ineinander überführt.

Der Unterschied zwischen dem 22-atomigen Ausschnitt des ∞ (P₇⁻)-Anions und des hier vorliegenden As₂₂-Käfigs besteht in der Symmetriebeziehung der topologisch äquivalenten Teilfragmente. Im [As₂₂Se₄]⁸⁻-Anion werden die beiden Hälften durch eine Spiegelebene, die die As1-As2-Verbindungsline enthält und deren horizontale Kanten parallel zu dieser verlaufen, aufeinander abgebildet. Das Molekül besitzt also C_s-Symmetrie (s. Abb. 87)

Im Gegensatz dazu werden die Fragmenthälften des 22 Atome umfassenden Ausschnitts des Polyphosphids durch eine zweizählige Drehachse, welche die P1-P2-Verbindungsline

senkrecht schneidet, ineinander überführt. Dieser Ausschnitt aus dem Polyphosphidstrang besitzt demnach C_2 -Symmetrie (s.Abb. 88).

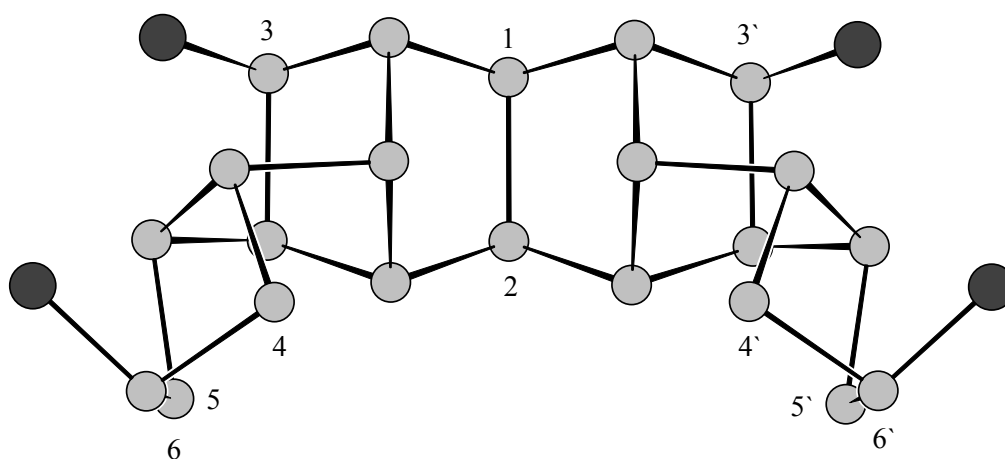


Abb. 87: Das $[\text{As}_{22}\text{Se}_4]^{8-}$ -Anion

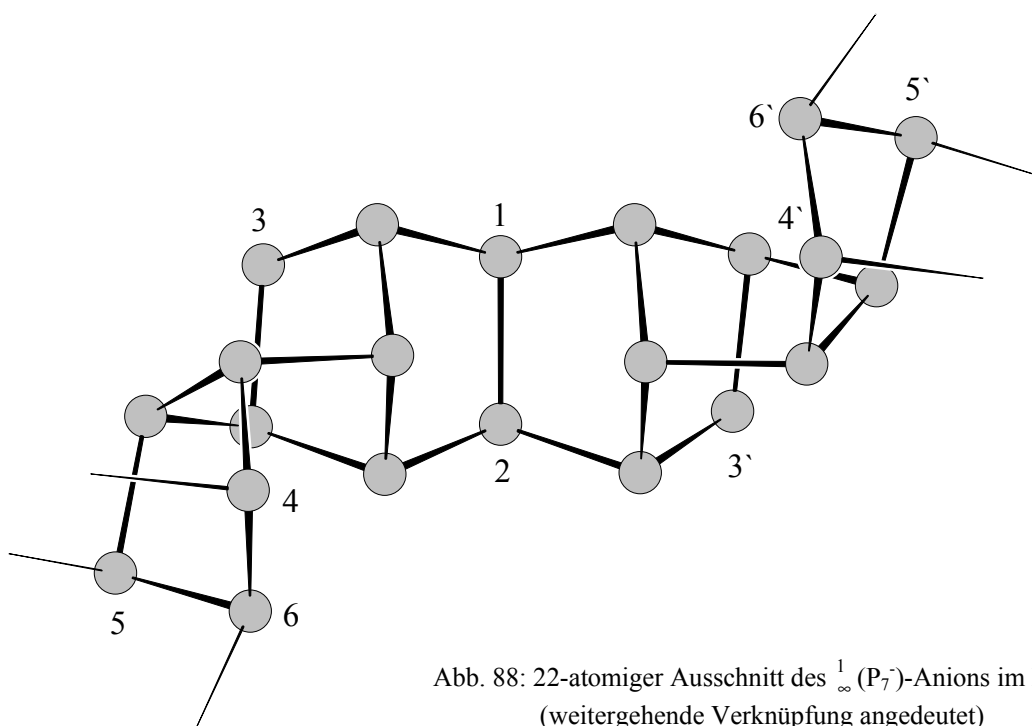


Abb. 88: 22-atomiger Ausschnitt des ${}^1_{\infty}(\text{P}_7)^-$ -Anions im LiP_7
(weitergehende Verknüpfung angedeutet)

Für das $[\text{As}_{22}\text{Se}_4]^{8-}$ -Anion konnte die Symmetriebeziehung mit Hilfe des Programms "MOLSYMM", welches Bestandteil des Programmpakets PLATON ist bestätigt werden. Da

das Molekül in einer triklinen Packung vorliegt, handelt es sich hier um nicht kristallographische Symmetrie.

Im Gegensatz dazu befolgt das P_{22} -Fragment eine im Symmetriegerüst der Raumgruppe $I4_1/acd$, in der LiP_7 kristallisiert, vorhandene Zweizähligkeit. Der Mittelpunkt der P1-P2-Verbindungsline nimmt die Lage 16f dieser Raumgruppe ein. Die Symmetrie dieser Position entspricht einer Zweizähligkeit in Richtung $[110]$.

Den ladungstragenden Atomen (hier mit $3/3'$ bezeichnet) des Ausschnitts aus dem polymeren Phosphoranion entsprechen As-Atome (in Abb. 87 ebenfalls als $3/3'$ bezeichnet), an welche Se-Atome exocyclisch gebunden sind.

Das hier betrachtete Fragment wird über die P-Atome $4/4'$, $5/5'$ und $6/6'$ mit analogen Einheiten wiederholt verknüpft, so daß sich die helical tubulare Struktur des ${}^1_\infty(P_7^-)$ -Anions ergibt.

Das $[As_{22}Se_4]^{8-}$ -Anion besitzt zwar schon andeutungsweise eine röhrenförmige Struktur, es stellt jedoch ein ausdehnungsloses Teilchen dar. Die hinsichtlich ihrer topologischen Position den P-Atomen $4/4'$ und $5/5'$ entsprechenden As-Atome liegen divalent vor, fungieren also als Ladungsträger. An die zu den P-Atomen $6/6'$ analogen As-Atomen hingegen sind weitere Se-Atome exocyclisch gebunden. Dem Anion kommt also bei Aufsummierung der vorhandenen geladenen Atome eine Gesamtladung von acht zu.

Alle Se-Atome sind in axialer Weise an die jeweiligen Ringe gebunden. Dabei sind die Atome Se1 und 2 an die terminalen Fünfringe des Käfigs gebunden, die Se-Atome 3 und 4 an die norbornanananalogen Einheiten. Die letzteren weisen jeweils einen Abstand zu einem As-Atom auf, welcher zwar länger ist als der einer kovalenten As-Se-Bindung (2.35 bis 2.40 Å s.Tab. 34), jedoch signifikant kürzer als die Summe der van der Waalsradien dieser Atome (3.75 Å): $As18 - Se3 = 3.02$ Å, $As19 - Se4 = 3.03$ Å. Es ist also hier von einer schwachen sekundären Wechselwirkung auszugehen, wie sie bereits in polymeren Thioarsenationen mit cyclischen Baugruppen, in denen sich die S-Atome, wie hier ebenfalls in axialer Position befinden, beobachtet worden ist (As-S-Abstand dieser Wechselwirkung beispielsweise im $Rb_2As_8S_{13} \cdot H_2O$ 2.92 Å ^[62]).

Abbildung 89 stellt anhand eines Fragments des Anions diese sekundäre Wechselwirkung dar, wobei die Aufweitung des Koordinationsspolyeders des As-Atoms zu einer verzerrten ψ -trigonalen Bipyramide deutlich wird.

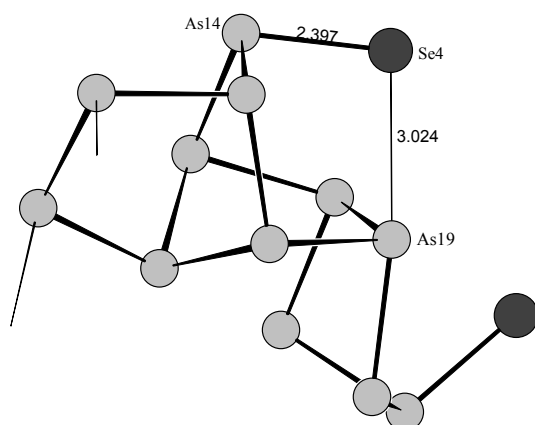


Abb. 89: Eine der zwei sekundären As-Se-Wechselwirkung im $[As_{22}Se_4]^{8-}$ -Anion

5.3 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{As}_{12}\text{Se}_4] \cdot 12\text{NH}_3$

Darstellung

In einem Schenkel eines H-Rohrs wurden 138 mg (6 mmol) Na und 926 mg (6 mmol) As_4Se_4 zusammengegeben. Der zweite Schenkel wurde mit 1.325 g (6 mmol) wasserfreiem und im Hochvakuum bei 428 K zusätzlich getrocknetem CoBr_2 befüllt (Trocknungszeit 24 h). In den Na/ As_4Se_4 -Schenkel wurde daraufhin bei 238 K NH_3 bis zur Unterkante der Glasfilterplatte einkondensiert. Nach vollständiger Abreaktion des Na (Verschwinden der blauen Farbe) wurde NH_3 bis zur völligen Bedeckung der Glasfilterplatte einkondensiert, so daß beide Reaktionsräume in Kontakt treten konnten. Der Ansatz wurde daraufhin vier Wochen lang bei 238 K gelagert. Während dieser Zeit wuchsen in dem Schenkel der die sehr verdünnte Lösung des CoBr_2 in NH_3 enthielt (Löslichkeit von CoBr_2 in Ammoniak: 2.5 mg/100 g) orange-rote Kristalle, die teilweise Kantenlängen von mehreren Milimetern aufwiesen und teilweise stark miteinander verwachsen waren. Ein geeignetes Exemplar konnte für ein Röntgenbeugungsexperiment präpariert werden und wurde auf dem IPDS vermessen.

(Die entsprechende Umsetzung mit As_4S_4 führte zur Bildung des in Kap. 3.3.2 beschriebenen $\text{Na}_3[\text{AsS}_3] \cdot 6\text{NH}_3$)

Röntgenographische Charakterisierung

Die Indizierung der erfassten Reflexe gelang für eine trikline Elementarzelle. Nach Aufnahme und Integration eines Datensatzes gelang die Strukturlösung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Dabei wurden zwölf As- vier Se- und drei Co-Atome in der asymmetrischen Einheit aufgefunden. Nach der isotropen Verfeinerung dieses Modells konnten die Lagen von 24 N-Atomen in der Differenzfouriersynthese ermittelt werden. Zwölf von ihnen befanden sich dabei in einem Abstandsintervall von 2.17 und 2.22 Å von den Co-Atomen entfernt. Dieser Abstand entspricht der Distanz eines Co(II) zu NH_3 -Liganden^[xxx]. Die zwölf weiteren NH_3 -Moleküle fungieren also als Solvenskomponenten in der Kristallstruktur. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur wurden die Atome anisotrop verfeinert. Die Auslenkungsparameter von zwei der Solvensammoniakmoleküle waren dabei so stark anisotrop, daß eine Splitlagenverfeinerung angebracht erschien und durchgeführt wurde. Die Lagen der H-Atome, welche an diese und an ein weiteres, stark ausgelenktes N-Atom gebunden sind, konnten deshalb in den darauffolgenden Differenzfouriersynthesen nicht ermittelt werden. Die Lagen der H-Atome der neun verbleibenden NH_3 -Moleküle konnten durch sukzessive Differenzfouriersynthesen zwar ermittelt werden, im Laufe der Verfeinerung mußten jedoch Abstandsrestraints verwendet werden, um die Geometrie der Moleküle stabil zu erhalten. Außerdem wurde auf eine freie Verfeinerung der isotropen Auslenkungsparameter verzichtet. Diese wurden auf den 1.2-fachen Wert der jeweiligen N-Atome gesetzt. Die Lagen der H-Atome der NH_3 -Moleküle, welche die Ligandensphäre der

Co(II)-Ionen bilden, wurden mit Hilfe lokaler Ringfouriersynthesen ermittelt und ihre Auslenkungsparameter wie die der H-Atome der Solvensammoniakmoleküle an die der jeweiligen N-Atome gekoppelt.

Anzahl der Frames	216
ϕ -Inkrement ($^{\circ}$)	1.2
Belichtungszeit/Frame (min)	30
Kristallgröße (mm)	ca. 0.2 x 0.2 x 0.1
Meßtemperatur (K)	123
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a (\AA)	13.316(1)
b (\AA)	13.721(1)
c (\AA)	15.128(1)
α ($^{\circ}$)	94.48(1)
β ($^{\circ}$)	104.79(1)
γ ($^{\circ}$)	103.45(1)
Volumen (\AA^3)	2571.2(4)
Z	2
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1741.6
ρ_c ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.249
F (000)	1652
μ ($\text{MoK}\alpha$) (mm^{-1})	11.171
θ -Bereich ($^{\circ}$)	2.24 - 25.84
Gesamtzahl der Reflexe	25870
Zahl der unabhängigen Reflexe (R_{int})	9175 (0.0805)
Zahl der Parameter, restraints	474, 36
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0569
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1241
R_1 (alle Daten)	0.1016
wR_2 (alle Daten)	0.1362
GooF	0.901
Restelektronendichte ($\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$)	1.676/-1.571

Tab. 35: Kristallographische Daten zur Strukturermittlung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{As}_{12}\text{Se}_4]\cdot 12\text{NH}_3$

Strukturbeschreibung

Die Se-Atome des hier vorliegenden Anions sind wie die des $[\text{As}_{22}\text{Se}_4]^{8-}$ nicht endocyclisch im Käfig inkorporiert, sondern sind wie dort exocyclisch mit diesem verbunden. Da sämtliche As-Atome hier trivalent gebunden sind, fungieren nur jene als Ladungsträger.

Abbildung 90 stellt den ORTEP-Plot des $[\text{As}_{12}\text{Se}_4]^{4-}$ -Anions dar.

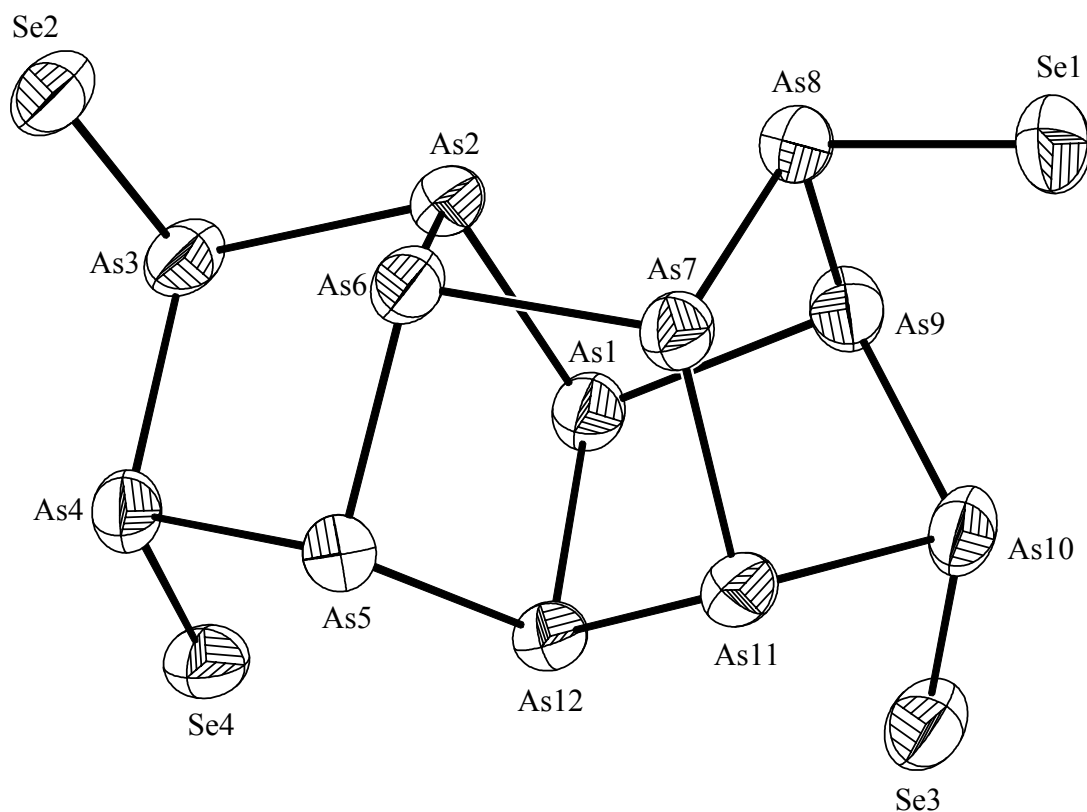


Abb. 90: ORTEP-Plot des $[\text{As}_{12}\text{Se}_4]^{4-}$ -Anions in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{As}_{12}\text{Se}_4] \cdot 12\text{NH}_3$
(Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

As1 - As2	2.429(2)	As7 - As6	2.461(2)
As1 - As9	2.459(2)	As7 - As8	2.468(2)
As1 - As12	2.464(2)	As8 - As9	2.446(2)
As2 - As3	2.429(2)	As9 - As10	2.434(2)
As2 - As6	2.444(2)	As10 - As11	2.466(2)
As3 - As4	2.449(2)	As8 - Se1	2.335(2)
As4 - As5	2.487(2)	As3 - Se2	2.355(2)
As5 - As6	2.417(2)	As10 - Se3	2.350(2)
As5 - As12	2.424(2)	As4 - Se4	2.342(2)
As11 - As12	2.424(2)		
As7 - As11	2.457(2)		

Tab. 36: Abstände (Å) im $[\text{As}_{12}\text{Se}_4]^{4-}$ -Anion

Alle As-As-Distanzen befinden sich in einem für käfigstrukturierte Zintlionen des Arsens typischen Bereich (s.Kap. 5.2). Die As-Se-Abstände sind vergleichbar mit denen in bereits bekannten Selenoarsenaten mit terminal gebundenen, ladungstragenden Se-Atomen (s.Kap.3.3.1, 3.3.4 und 4.3.1).

Das Phosphoräquivalent zu dem hier vorliegenden As_{12} -Käfig ist vor einigen Jahren in der Phase $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ entdeckt worden ^[63]. Dort stellt das P_{12} -Fragment einen symmetrieeunabhängigen Ausschnitt eines eindimensional ausgedehnten, neutralen Phosphorpolymers dar (s.Abb. 91).

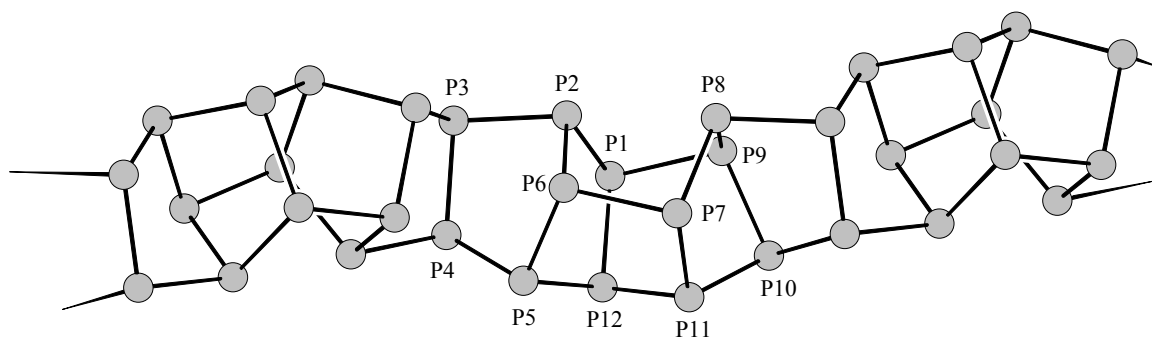


Abb. 91: Ausschnitt aus dem Phosphorpolymer in $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ (Kennzeichnung der P_{12} -Einheit analog zu der des As_{12} -Käfigs)

Der Vergleich der Abb. 90 und 91 zeigt, daß die beiden zwölfelementigen Gerüste nicht nur hinsichtlich der Topologie ihrer Atomverknüpfung äquivalent sind, sondern auch ihre Stereochemie übereinstimmt.

Der E_{12} -Käfig ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) besteht aus fünf Fünfringen und drei Sechsringen, welche miteinander kondensiert sind. Er läßt sich nach der in Kap. 5.3 vorgestellten Weise in zwei Grundheiten zerlegen, die durch formale 2+3-Cycloaddition das Gesamtgerüst ergeben. Dabei handelt es sich um eine zweigliedrige Brücke (in den Darstellungen aus den Atomen 3 und 4 bestehend), die an eine zehnelementige Einheit addiert ist, welche auf jene Weise nicht mehr in kleinere Basisbruchstücke fragmentierbar ist.

Das Topologiesymbol nach Böcker und Häser lautet für diese oligocyclische Einheit demnach $\text{E2}[\text{E10}]$.

Die E10 -Basisstruktur wird aus zwei Fünfringen gebildet, welche über drei nullgliedrige Brücken miteinander verknüpft sind (s.Abb. 92).

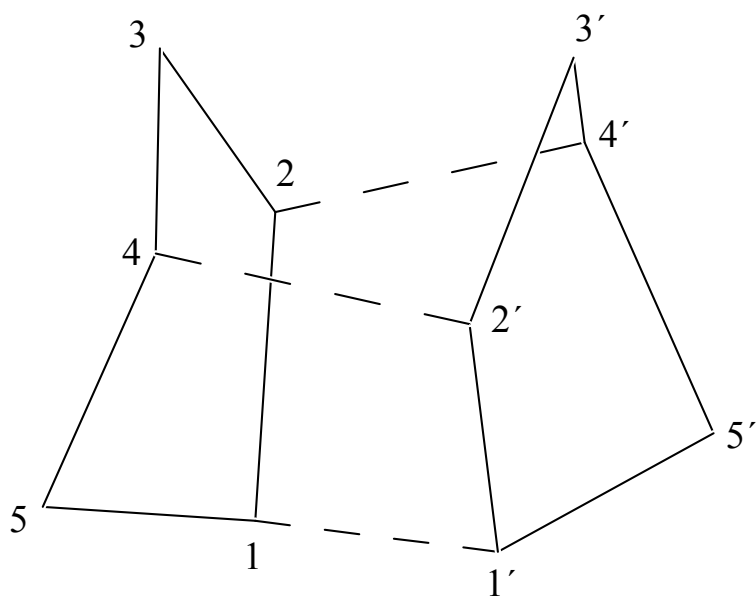


Abb. 92: Verknüpfung zweier Fünfringe zur E10-Einheit

Nach der hier verwendeten Notation werden die beiden Fünfringe über die Brücken 1-1', 2-4' und 4-2' miteinander verknüpft. Dadurch entsteht der dargestellte Körper aus vier Fünf- und zwei Sechsringen. Durch "Addition" einer zweigliedrigen Brücke an die Atome 3 und 5 wird eine in der Strukturchemie der polycyclischen Moleküle der Elemente der fünften Hauptgruppe häufig anzutreffende norbornananaloge Einheit erzeugt und der Käfig

dadurch komplettiert.

Im Falle der $^1_\infty(\text{P}_{12})$ -Stränge des $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ wird dieses Verknüpfungsschema eindimensional unendlich ausgedehnt, d.h. auch die Atome 3' und 5' in Abbildung 92 werden über eine zweigliedrige Einheit miteinander verbrückt. Das so gebildete Polymer läßt sich demnach als Strang aus miteinander kondensierten norbornananaloge Baueinheiten betrachten.

Die Atome 3, 4, 8 und 10 des $[\text{As}_{12}\text{Se}_4]^{4-}$ -Anions dienen hier nicht zur Weiterverknüpfung zu einem ausgedehnten Verband wie die entsprechenden Atome des P_{12} -Fragments, sondern binden terminale Se-Atome, die so als Ladungsträger fungieren. Sie sind zueinander in einer stereochemisch günstigen 1,2-trans-Stellung angeordnet.

Das Phosphorpolymer in $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ wurde vor Entdeckung dieser Verbindung bereits von Böcker und Häser als eine der möglichen Strukturen des roten Phosphorallotrops vorhergesagt ^[59]. Die Topologie des E_{12} -Käfigs ist jedoch schon früher experimentell im niedermolekularen Bereich beobachtet worden: Im $\text{P}_{14}(\text{i-Prop})_4$ wird die E_{10} -Einheit von zwei E_2 -Gruppierungen über die formale 2+3-Cycloaddition flankiert ^[64]. Das Verknüpfungssymbol für diesen Käfig lautet demnach $\text{P2}[\text{P10}]\text{P2}$. Eine C_2 -Symmetrie für dieses Molekül ist tatsächlich nahezu gegeben, während das hier vorliegende Anion, sowie das P_{12} -Fragment des beschriebenen Phosphorpolymers keinerlei Punktsymmetrie aufweist.

Die Elementarzelle der Struktur des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{As}_{12}\text{Se}_4]$ enthält zwei Formeleinheiten. Es sind drei symmetrieunabhängige Hexaammincobalt(II)-Komplexe vorhanden, woraus aus Ladungsneutralitätsgründen folgt, daß zwei von diesen auf einzähligen inversionssymmetrischen Lagen in $\text{P}\bar{1}$ positioniert sein müssen: Co1 besetzt die Lage 1c (Inversionszentrum in 0, 1/2, 0), Co2 die Lage 1g (Inversionszentrum in 0, 1/2, 1/2) in $\text{P}\bar{1}$.

Obwohl sie sich in einer triklinen Packung anordnen, liegen die Hexaammincobalt(II)-Komplexe als nahezu unverzerrte Oktaeder vor (s.Abb. 93, 94 und 95, sowie die zugehörigen Tabellen).

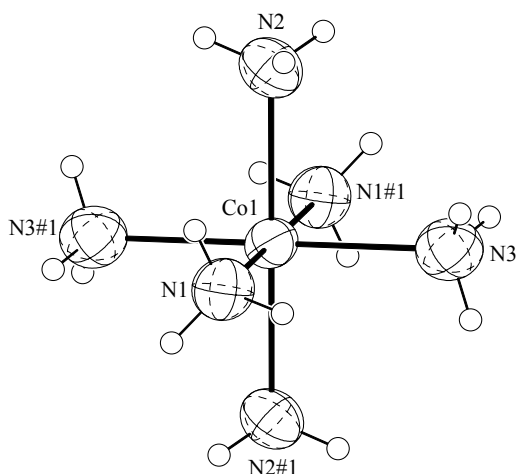


Abb. 93: ORTEP-Plot der Koordinationssphäre von Co1

2 x Co1 - N1	2.18(1)
2 x Co1 - N2	2.19
2 x Co1 - N3	2.20
2 x N1 - Co1 - N2	89.6(4)
2 x N1 - Co1 - N3	90.4(4)
2 x N1 - Co1 - N3	88.7(4)
2 x N2 - Co1 - N3	88.2(2)
2 x N2 - Co1 - N3	91.8(4)

Tab. 37: Abstände (Å) und Winkel (°) der Ligandenumgebung von Co1

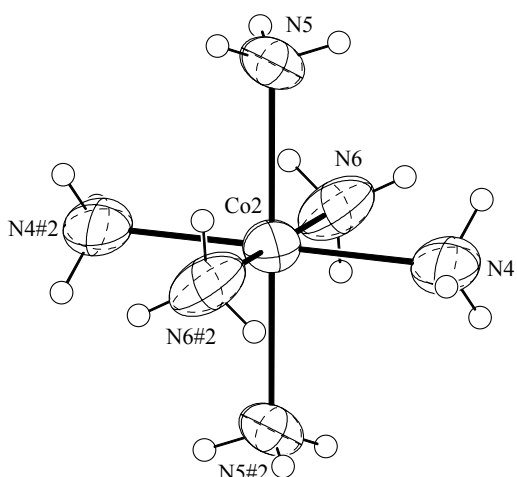


Abb. 94: ORTEP-Plot der Koordinationsumgebung von Co2

2 x Co2 - N4	2.17(1)
2 x Co2 - N5	2.20(1)
2 x Co2 - N6	2.20(1)
2 x N4 - Co2 - N5	92.8(4)
2 x N4 - Co2 - N5	87.2(4)
2 x N4 - Co2 - N6	88.4(5)
2 x N4 - Co2 - N6	91.6(5)
2 x N5 - Co2 - N6	87.4(5)
2 x N5 - Co2 - N6	92.6(5)

Tab. 38: Abstände (Å) und Winkel (°) der Ligandenumgebung von Co2

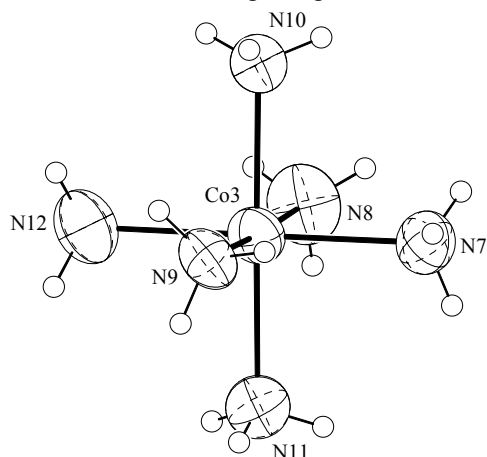


Abb. 95: ORTEP-Plot der Koordinationsumgebung von Co3

Co3 - N7	2.19(1)	N8 - Co3 - N10	87.7(5)
Co3 - N8	2.19(1)	N8 - Co3 - N11	89.6(5)
Co3 - N9	2.22(1)	N8 - Co3 - N9	177.4(4)
Co3 - N10	2.19(1)	N9 - Co3 - N10	92.1(5)
Co3 - N11	2.20(1)	N9 - Co3 - N11	93.0(5)
Co3 - N12	2.19(1)	N9 - Co3 - N12	87.8(5)
N7 - Co3 - N8	88.6(4)	N10 - Co3 - N11	177.2(4)
N7 - Co3 - N9	91.5(4)	N10 - Co3 - N12	89.5(5)
N7 - Co3 - N10	89.6(4)	N11 - Co3 - N12	90.8(5)
N7 - Co3 - N11	89.9(4)		
N7 - Co3 - N12	179.1(4)		

Tab. 38: Abstände (Å) und Winkel (°) der Ligandenumgebung von Co3

Die Größe und Asymmetrie der Atomanordnung der $[\text{As}_{12}\text{Se}_4]^{4-}$ -Anionen führt dazu, daß die Packung mit den oktaedrischen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Ionen nicht effizient, d.h. raumerfüllend erfolgt. Es hinterbleiben deshalb große Lücken in der resultierenden Kristallstruktur, die von Lösungsmittelmolekülen eingenommen werden. Dadurch erklärt sich deren relativ geringe strukturelle Fixierung auf bestimmte Lagen, welche sich in der Größe und Anisotropie der Auslenkungsparameter manifestiert. Es zeichnet sich hier also tendenziell ein Bild ab, welches man v.a. aus der Struktur von Proteinkristallen kennt, in denen Bereiche von quasi eingefrorenem Lösungsmittel vorliegen.

Abbildung 96 stellt die Elementarzelle der Struktur in Projektion auf die *ab*-Ebene dar.

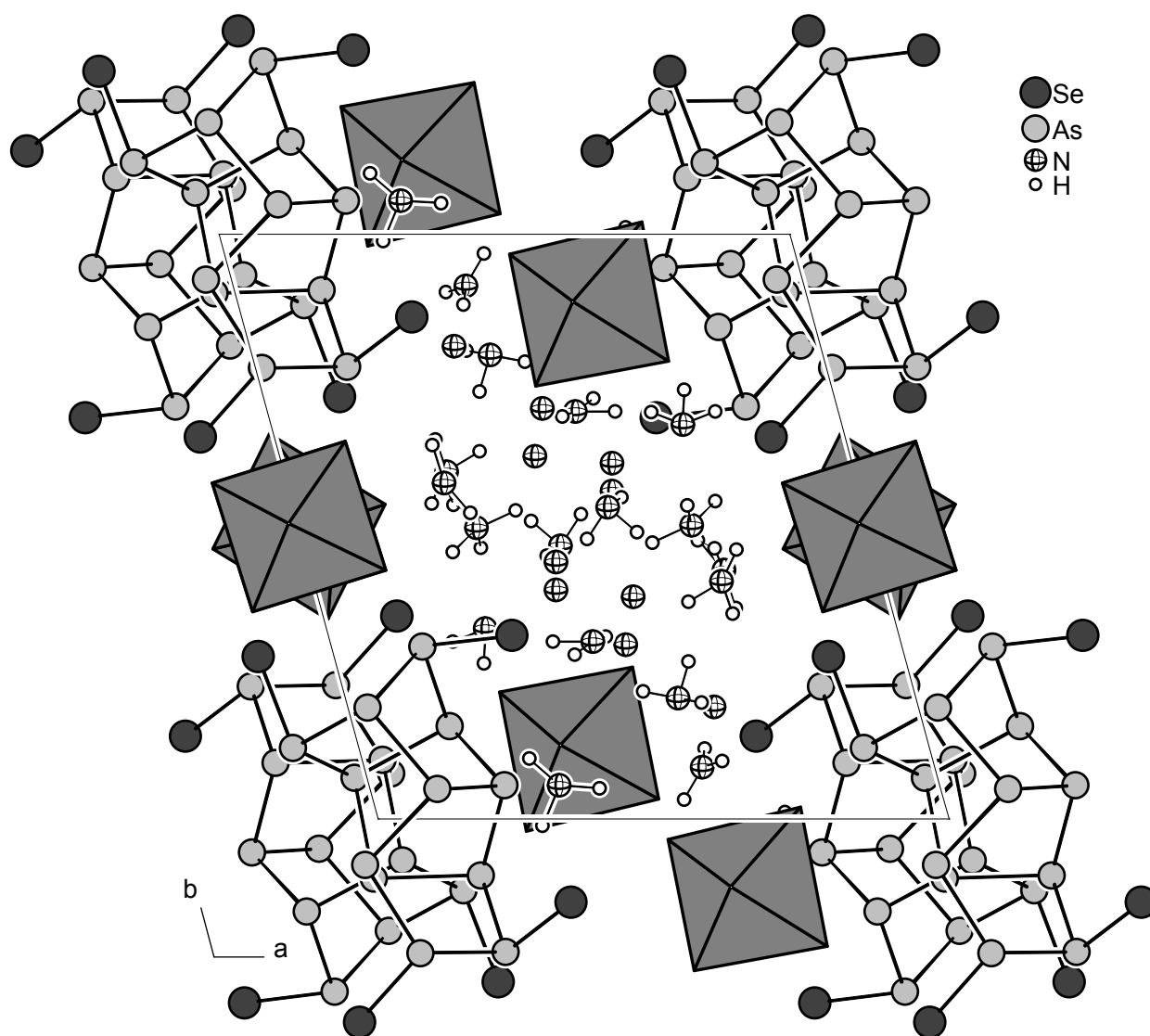


Abb. 96: Projektion der Elementarzelle der Struktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{As}_{12}\text{Se}_4] \cdot 12\text{NH}_3$
 ([$\text{Co}(\text{NH}_3)_6$]-Komplexe in Polyederdarstellung)

6 Selenoplumbate

6.1 Einführung

Die Stoffchemie des Bleis bezüglich seiner Verbindungen mit den schwereren Homologen des Sauerstoffs kann wie folgt unterteilt werden:

Binäre und multinäre Bleichalkogenide

Blei, meist in der formalen Oxidationsstufe +II, liegt in diesen Festkörperphasen hochkoordiniert durch Chalkogenatome vor. Die makroskopischen Eigenschaften der Verbindungen weisen auf eine starke Beteiligung kovalenter Anteile an den Bindungen hin. Die ausgedehnte Vernetzung und die geringe Ladungsseparation zwischen den in Wechselwirkung tretenden Teilchen führt zur Ausbildung breiter Bänder, die für das halbmimetische bis metimetische Verhalten dieser Phasen verantwortlich sind: Beispiele:

PbS, PbSe: Halbleiter

Pb_xMo₆S₈ (Chévrephase): Metimetischer Leiter

Die Bindungsverhältnisse am Blei sowie die Struktur seiner koordinativen Umgebung werden in diesen Verbindungen aus den genannten Gründen vor allem durch den Gesamtverband aller beteiligten Komponenten geprägt.

Chalkogenoplumbate

Die Bezeichnung dieser Verbindungsklasse signalisiert das Vorliegen komplexer Anionen, in denen Chalkogenatome an Bleizentren kovalent gebunden sind. Auf diese Weise entstehen molekulare Einheiten, in denen Blei von einer im Vergleich zur oben beschriebenen Gruppe geringeren Anzahl Chalkogenatome in einem kürzeren Abstand koordiniert wird.

Während das Gebiet der Oxoplumbate insbesondere von R.Hoppe u.a. bereits sehr eingehend erforscht wurde, sind bisher nur wenige Plumbate der höheren Homologen des Sauerstoffs dargestellt und charakterisiert worden. Im Gegensatz zu den Elementen Germanium und Zinn, von denen zahlreiche Verbindungen existieren, in denen diese mit den schwereren Chalkogenen komplexe Anionen bilden, sind bis jetzt lediglich drei Chalkogenoplumbate bekannt: [Pb₂E₃]²⁻ (E = S, Se, Te), welches aus einer trigonal-bipyramidalen Einheit besteht ^[65, 66], [PbTe₃]⁴⁻ mit trigonal pyramidalen Geometrie ^[67], sowie [Pb(Se₄)₂]²⁻, in dem formal Pb(II) durch zwei Se₄²⁻-Ketten koordiniert wird ^[68]. Auf Grund ihres elektronenpräzisen Charakters können sie als heteroatomare Zintlionen des Bleis aufgefaßt werden.

Im Gegensatz zu den Bleichalkogeniden sind die gebildeten Verbindungen ionischer Natur, d. h. eine Unterteilung der Strukturen in kationischen und anionischen Teil ist klar erkennbar. Die ausdehnungslosen Molekülanionen werden z.B. durch harte, bzw. nicht koordinierbare Gegenionen wie K⁺, [2,2,2-crypt-K]⁺ oder (PPh₄)⁺ voneinander separiert.

Bleiverbindungen mit Thiol- und Selenolliganden

In diesen Verbindungen liegen neutrale oder anionische Moleküle vor, in denen formal Thiolat- bzw. Selenolatanionen an Bleizentren koordinieren. Blei ist dort, wie in den Chalkogenoplumbaten, Bestandteil isolierter Moleküle. Diese liegen entweder neutral oder negativ geladen vor. Eine Ausdehnung der neutralen Einheiten in ein, zwei oder drei Dimensionen findet im Kristall durch intermolekulare sekundäre Wechselwirkungen statt. Die Molekülanionen werden wie die rein anorganischen Vertreter durch vor allem ionisch wechselwirkende Kationen voneinander isoliert.

Blei erreicht in seinen Verbindungen nur mit kleinen Bindungspartnern hoher Elektronegativität wie Fluor oder Sauerstoff die Gruppenoxidationsstufe +IV. In den meisten Verbindungen, zu denen auch die in diesem Kapitel vorgestellten gehören, verbleibt das s-Elektronenpaar am Rumpf des Bleiatoms. Mit elektronegativeren Partnern wird also nur die formale Oxidationsstufe +II erreicht (Effekt des inerten s-Elektronenpaares).

In Molekülen, in denen das Valenzelektronenoktett am Blei nicht überschritten wird, werden entweder zwei oder drei Bindungen zu den jeweiligen Partnern ausgebildet.

Im ersten Fall ist das Bleiatom ungeladen und besitzt im VB-Bild lediglich sechs Elektronen in seiner Valenzschale. Solche Moleküle werden in Anlehnung an die entsprechenden Kohlenstoffspezies als Plumbylene bezeichnet. Blei(II) besitzt ein Elektronenoktett, wenn es trivalent gebunden vorliegt. Solche Spezies weisen bei formaler Betrachtung eine am Blei lokalisierte negative Ladung auf.

Im Folgenden werden zwei Verbindungen vorgestellt, die zwei verschiedene Molekülanionen enthalten, in denen Blei(II) kovalent mit Selenatomen verbunden ist. Dabei ist die Struktur des einen bereits aus der Oxoplumbatchemie, sowie als Telluroplumbat bekannt. Das andere stellt jedoch ein als rein anorganisches Anion in einer salzartigen Struktur neuartiges Teilchen dar.

Beide Phasen wurden aus einem Reaktionsansatz isoliert. Dabei wurde in NH_3 gelöstes KPb als Reduktionsmittel für As_4Se_4 verwendet. Bei Durchsicht der Literatur stellte sich im nachhinein heraus, dass R. Hoppe zur Synthese einiger Oxoplumbatverbindungen ebenfalls KPb eingesetzt hatte und dieses in festkörperchemischen Umsetzungen mit Peroxiden reagieren ließ ^[69]. Beiden Routen liegt der Gedanke zugrunde, dass Blei in der Zintlphase KPb in reduzierter und damit für Oxidationen empfänglicher Form vorliegt. Durch diesen "Umweg" wird demnach Blei dem Reaktionssystem in bereits aktivierter Form zur Verfügung gestellt. Dies hat selbstverständlich Auswirkungen auf die Kinetik, die zu einem bestimmten Produkt führt, welches womöglich auf anderem Wege, beispielsweise durch Einsatz elementaren Bleis, nicht zugänglich wäre.

6.2 $\text{K}_6[\text{PbSe}_3]\text{Se}\cdot 5\text{NH}_3$

Darstellung

In einem der beiden Schenkel eines U-Rohrs wurden 988 mg (4 mmol) KPb vorgelegt, während in dem anderen 425 mg (2.7 mmol) As_4Se_4 platziert wurden. In das Reaktionsgefäß wurden daraufhin bei 77 K ca. 20 ml NH_3 einkondensiert. Der so präparierte Ansatz wurde für mehrere Wochen bei 238 K im Tiefkühlschrank gelagert. Während dieser Zeit wuchsen in beiden Schenkeln gelbe, nadelförmige Kristalle der Titelverbindung. Ein Exemplar wurde für ein Röntgenbeugungsexperiment präpariert und auf dem IPDS vermessen.

Röntgenographische Charakterisierung

Die Indizierung der im Orientierungsmodus erfaßten Reflexe gelang anhand einer triklinen Elementarzelle, welche nach Aufnahme eines Datensatzes der Integration der Reflexe zu Grunde gelegt wurde. Die Lösung der Struktur mit Hilfe der Direkten Methoden ergab die Lagen von einem Pb-, vier Se- und sechs K-Atomen, welche isotrop verfeinert wurden. In der daraufhin berechneten Differenzfouriersynthese wurden die Lagen fünf leichter Atome ermittelt, welche als N-Atome isotrop verfeinert werden konnten. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur und der anisotropen Verfeinerung der Atome konnten alle an den N-Atomen gebundenen H-Atome in der Differenzfouriersynthese aufgefunden werden. Im Verlauf der folgenden Verfeinerungszyklen wurden ihre Abstände untereinander und zu den N-Atomen auf gleiche Werte restringiert. Bis auf die H-Atome eines NH_3 -Moleküls wurden zudem ihre isotropen Auslenkungsparameter an die der jeweiligen N-Atome gekoppelt.

Tabelle 39 fasst die Daten zur Strukturbestimmung zusammen.

Anzahl der Frames	180
ϕ -Inkrement ($^{\circ}$)	1.2
Belichtungszeit (min)/Frame	22
Kristallgröße (mm)	0.1 x 0.05 x 0.05
Meßtemperatur (K)	123
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a (\AA)	8.3989(8)
b (\AA)	9.941(1)
c (\AA)	12.889(1)
α ($^{\circ}$)	110.05(1)
β ($^{\circ}$)	91.14(1)
γ ($^{\circ}$)	90.98(1)
Volumen (\AA^3)	1010.4(2)
Z	2
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	842.8
ρ_c ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.770
F (000)	764
μ ($\text{MoK}\alpha$)(mm^{-1})	16.775
θ -Bereich ($^{\circ}$)	2.18 - 25.06
Gesamtzahl der Reflexe	4815
Zahl der unabhängigen Reflexe (R_{int})	3178 (0.0288)
Zahl der Parameter, restraints	193, 30
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0284
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0552
R_1 (alle Daten)	0.0416
wR_2 (alle Daten)	0.0568
GooF	0.874
Restelektronendichte ($\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$)	1.831/-1.217

Tab. 39: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $\text{K}_6[\text{PbSe}_3]\text{Se}\cdot 5\text{NH}_3$

Strukturbeschreibung

Der anionische Teil der vorliegenden Verbindung besteht aus zwei Spezies: dem monoatomaren Se^{2-} - und dem komplexen, vieratomigen PbSe_3^{4-} -Anion. Die Struktur des letzteren entspricht einer trigonalen Pyramide mit Besetzung der apicalen Position durch Pb(II) (Abb. 97).

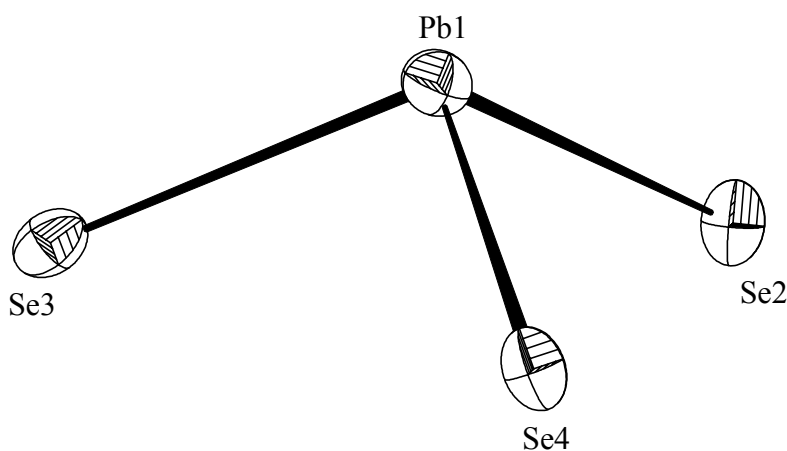


Abb. 97: ORTEP-Plot des $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anions in $\text{K}_6[\text{PbSe}_3]\text{Se} \cdot 5\text{NH}_3$
(Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Pb1 - Se2	2.7352(9)	Se2 - Pb1 - Se3	102.11(3)
Pb1 - Se3	2.7434(7)	Se2 - Pb1 - Se4	99.15(3)
Pb1 - Se4	2.7509(9)	Se3 - Pb1 - Se4	102.93(3)

Tab. 40: Pb-Se-Abstände (Å) und Se-Pb-Se-Winkel im $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion

Chalkogenoplumbate mit diesem Molekülbau sind bereits in anderen Verbindungen beschrieben worden. Es existieren beispielsweise einige Alkalimetallverbindungen, in denen $[\text{PbO}_3]^{4-}$ -Anionen als diskrete Einheiten vorliegen ^[69, 70]. Analoge Moleküle mit den schwereren Homologen des Sauerstoffs sind vor allem in Form von Thiolat- und Selenolatkomplexen des Pb(II) bekannt geworden. Da die Chalkogenatome dort zusätzlich an organische Reste gebunden sind, also divalent auftreten, sind die resultierenden Ionen nur einfach negativ geladen ^[71]. Die Pb-Se-Abstände beispielsweise in $[(\text{PPh}_4)_4\text{As}][\text{Pb}(\text{SePh})_3]$ betragen 2.727, 2.762 und 2.733 Å und sind damit mit den hier vorliegenden Distanzen vergleichbar.

Die Se-Pb-Se-Winkel liegen hier wie dort nahe 90° , was den starken p-Orbitalcharakter der bindenden Elektronen anzeigt, während das nichtbindende Orbital, in dem sich das lone-pair am Pb(II) befindet, demzufolge vor allem s-Orbitalcharakter besitzt. Dies ist eine Folge der in einer Hauptgruppe von oben nach unten abnehmenden Fähigkeit zur sp-Hybridisierung.

Die Winkel im $[\text{Pb}(\text{SePh})_3]^-$ -Anion betragen 88.82, 90.11 und 96.57° . Die im Vergleich zu diesen Werten geringfügig aufgeweitete Geometrie des hier vorliegenden $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anions kann mit einer stärkeren Repulsion der geladenen Se-Atome erklärt werden. Da die Umgebung der Anionen in den jeweiligen Kristallstrukturen jedoch sehr verschieden ist, hier findet man beispielsweise zahlreiche Kontakte der Se-Atome zu den ladungsausgleichenden K^+ -Ionen, während die $[\text{Pb}(\text{SePh})_3]^-$ -Anionen in $[(\text{PPh}_4\text{As})][\text{Pb}(\text{SePh})_3]$ völlig isoliert vorliegen, kann es sich bei dieser Aufweitung auch um einen Packungseffekt handeln.

Das bisher einzige rein anorganische trigonal pyramidale Pb(II)-Molekülanion mit einem schwereren Chalkogen stellt das $[\text{PbTe}_3]^{4-}$ in $\text{K}_4\text{PbTe}_3 \cdot 2\text{en}$ dar ^[67].

Wendet man das VSEPR-Prinzip an, so erwartet man eigentlich, daß das $[\text{PbTe}_3]^{4-}$ -Anion eine flachere Pyramide als das isostere $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ bilden sollte, da elektronektivere Liganden eine größere Ausdehnung des lone-pairs am Zentralatom erzwingen, so daß dessen abstoßende Wirkung deutlicher wird, die Interligandabstoßung damit an Bedeutung abnimmt. Es müßte also eine Aufweitung des E-Pb-E-Winkels beim Gang von der selen- zur tellurhaltigen Spezies beobachtet werden. Mit diesem Konzept wird zum Beispiel erfolgreich der mit abnehmender Elektronegativität steigende X-P-X-Winkel in den zu den hier betrachteten $[\text{PbE}_3]^{4-}$ -Anionen isovalenzelektronischen Phosphortrihalogeniden erklärt ^[72]. Der mittlere Te-Pb-Te-Winkel in $\text{K}_4[\text{PbTe}_3] \cdot 2\text{en}$ beträgt jedoch 100.37° , während der Se-Pb-Se-Winkel im hier vorliegenden $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ sich auf 101.40° beläuft. Der Unterschied zwischen diesen Werten ist zwar gering, der Trend, den das VSEPR-Konzept für die Winkeländerung voraussagt, wird jedoch nicht befolgt. Dieser Befund zeigt die Grenze des VSEPR-Modells auf: Je höher die Periode ist, aus der die kovalent miteinander verbundenen Atome stammen, desto diffuser sind die Orbitale, deren Elektronen sich untereinander abstoßen. Die Geometrie solcher Moleküle passt sich im Vergleich zu der von Spezies mit stärkeren kovalenten Bindungen flexibler an die jeweilige Umgebung im Festkörper an.

$\text{K}_4[\text{PbTe}_3] \cdot 2\text{en}$ und $\text{K}_6[\text{PbSe}_3]\text{Se} \cdot 5\text{NH}_3$ kristallisieren triklin in $\text{P}\bar{1}$. Die pyramidalen Anionen werden also außer durch die einfache Gittertranslation nur durch die Wirkung von Inversionszentren aufeinander abgebildet. Dabei beträgt der Abstand der nächsten auf diese Weise miteinander gekoppelten Pb-Atome in $\text{K}_4[\text{PbTe}_3] \cdot 2\text{en}$ 7.472 Å. Die $[\text{PbTe}_3]^{4-}$ -Molekülanionen sind in jener Struktur demnach als vollständig voneinander isoliert zu betrachten. Anders verhält es sich bezüglich der $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anionen in der hier vorliegenden Verbindung. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Pb-Atomen beträgt 3.5370(8) Å und liegt somit nur geringfügig über dem Wert des größten bindenden Abstands zwischen Pb-Atomen im Pb_9^{4-} -Anion des $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Pb}_9] \cdot \text{NH}_3$ (3.395 Å) ^[24], bzw. signifikant unterhalb des doppelten van der Waals-Radius (2Å) von Pb ^[27]. Auffällig ist zudem, daß die lone pairs an den Pb-Atomen nahezu aufeinander zuweisen (s. Abb. 99). Die höchste Elektronendichte der Elektronenpaare ist um den Vektor verteilt, der durch den Schwerpunkt der

Pyramidengrundfläche und der Lage des Pb-Atoms definiert ist. Diese Richtungen sind um 53.8° gegeneinander verkippt.

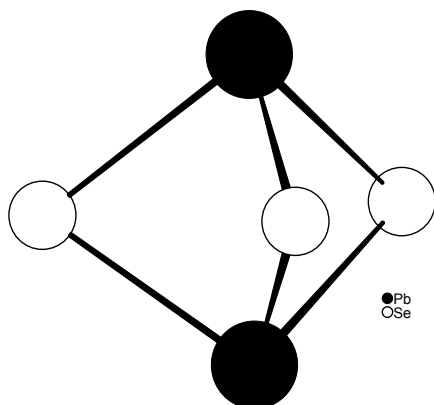


Abb. 98: $\text{Pb}_2\text{Se}_3^{2-}$ -Anion in $[2,2,2\text{-crypt-K}][\text{Pb}_2\text{Se}_3]$

Im trigonal bipyramidal gebauten $[\text{Pb}_2\text{Se}_3]^{2-}$ des $[2, 2, 2\text{-crypt-K}][\text{Pb}_2\text{Se}_3]$ ^[65], welches formal durch die Anlagerung eines Pb^{2+} -Ions an die Pyramidengrundfläche des $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anions entsteht (s. Abb. 98) beträgt die Entfernung zwischen den Pb-Atomen lediglich 3.184\AA . Die lone-pairs an den Pb(II)-Zentren weisen dort jedoch voneinander weg. Der geringe Pb-Pb-Abstand kann mit einer durch die verbrückende Wirkung der Se-Atome erzwungene Annäherung der Pb-Atome erklärt werden.

Eine große Übereinstimmung mit der hier beobachteten Anordnung wird in dem Oxoplumbat $\text{KNa}_7[\text{PbO}_4][\text{PbO}_3]$ gefunden. Die Pb-Atome der dort vorhandenen $[\text{PbO}_3]^{4-}$ -Gruppen sind 3.763 \AA voneinander entfernt, ihre freien Elektronenpaare sind wie hier in den gleichen Hohlraum der Struktur orientiert.

Solch eine "Aggregation" s^2 -konfigurierter Metallzentren wird in einer Reihe weiterer Verbindungen aufgefunden, die Elemente enthalten, welche zum Pb^{2+} isovalenzelektronisch sind, wie zum Beispiel In^+ , Tl^+ , Sn^{2+} oder Bi^{3+} . Eine schlüssige Interpretation für diese interatomaren Annäherungen ist bis heute nicht gefunden worden. In einigen theoretischen Arbeiten fanden die Autoren Hinweise darauf, daß in manchen Verbindungen relativ kurze Abstände zwischen Metallzentren mit geschlossenschaliger Valenzelektronenkonfiguration als Ausdruck einer attraktiven Wechselwirkung gedeutet werden kann ^[73, 74].

Befinden sich die betrachteten Gruppierungen in einer kristallinen Festkörperstruktur, so ist die Bewertung des Abstands und der Orientierung der Atome untereinander besonders schwierig, da diese Parameter unter dem Einfluß der Gesamtstruktur stehen, Packungseffekte also auf die Geometrie einer lokalen Anordnung mitbestimmend wirken. Ein plausibler Erklärungsansatz führt die Anhäufung von s^2 -Systemen auf eine dadurch erzielte Minimierung der Gesamtrepulsion der Teilchen in einer Kristallstruktur zurück. Die Abstoßung zwischen s^2 -Zentren untereinander sei danach kleiner als die Repulsion zwischen diesen und den in einer Struktur womöglich zusätzlich vorhandenen Lewisbasen, deren freie Elektronenpaare weniger diffus sind und die größeren p-Charakter aufweisen ^[75].

Die Coulombabstoßung der $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anionen untereinander und mit 5 NH_3 -Molekülen, sowie einem Se^{2-} -Anion stellt einen Teil der Gitterenergie der Struktur von $\text{K}_6[\text{PbSe}_3]\text{Se}\cdot 5\text{NH}_3$ dar. Diese wird durch attraktive Ionen-Ionen- und Ionen-Dipolwechselwirkungen mit den als Gegenionen fungierenden K^+ -Ionen überkompensiert. Das Pb(II)-Atom des $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anions ist für solch eine Wechselwirkung jedoch schlecht geeignet. Der gleiche Grund dafür, nämlich die Diffusität des lone-pair-Orbitals und der daraus resultierenden geringen Elektronendichte um dieses Zentrum ist für die schwächere Repulsion dieser untereinander verantwortlich. Da die attraktive Wechselwirkung zwischen

Pb(II) und K^+ -Ionen für die Gitterenergie keine große Rolle spielen und die Repulsion zwischen den lone-pairs der Pb-Zentren wohl die schwächsten abstoßenden Kräfte darstellen sollte, wird womöglich deshalb die vorhandene Annäherung und Orientierung der $[PbSe_3]^{4-}$ -Anionen beobachtet.

Abbildung 99 stellt die Anordnung der sich annähernden $[PbSe_3]^{4-}$ -Einheiten zusammen mit ihrer K^+ -Umgebung dar. Es wird deutlich sichtbar, daß die einsamen Elektronenpaare der Pb-Atome in einen gemeinsamen Hohlraum weisen. Es existieren pro Pb-Atom lediglich zwei Kontakte zu K^+ -Ionen, die attraktiver Natur sein könnten (3.653 und 3.750 Å; im K_4Pb_4 belaufen sich die Pb-K-Abstände auf 3.640 bis 3.830 Å ^[76]). Diese K^+ -Ionen befinden sich jedoch an der Peripherie des Hohlraums, so daß die Pb-Zentren auf diese Weise nicht wirkungsvoll voneinander separiert werden können.

In Abbildung 100 wird aus Übersichtlichkeitsgründen die Koordination nur eines $[PbSe_3]^{4-}$ -Molekülanions durch K^+ -Ionen dargestellt. Die zugehörige Tabelle faßt sämtliche Abstände zusammen.

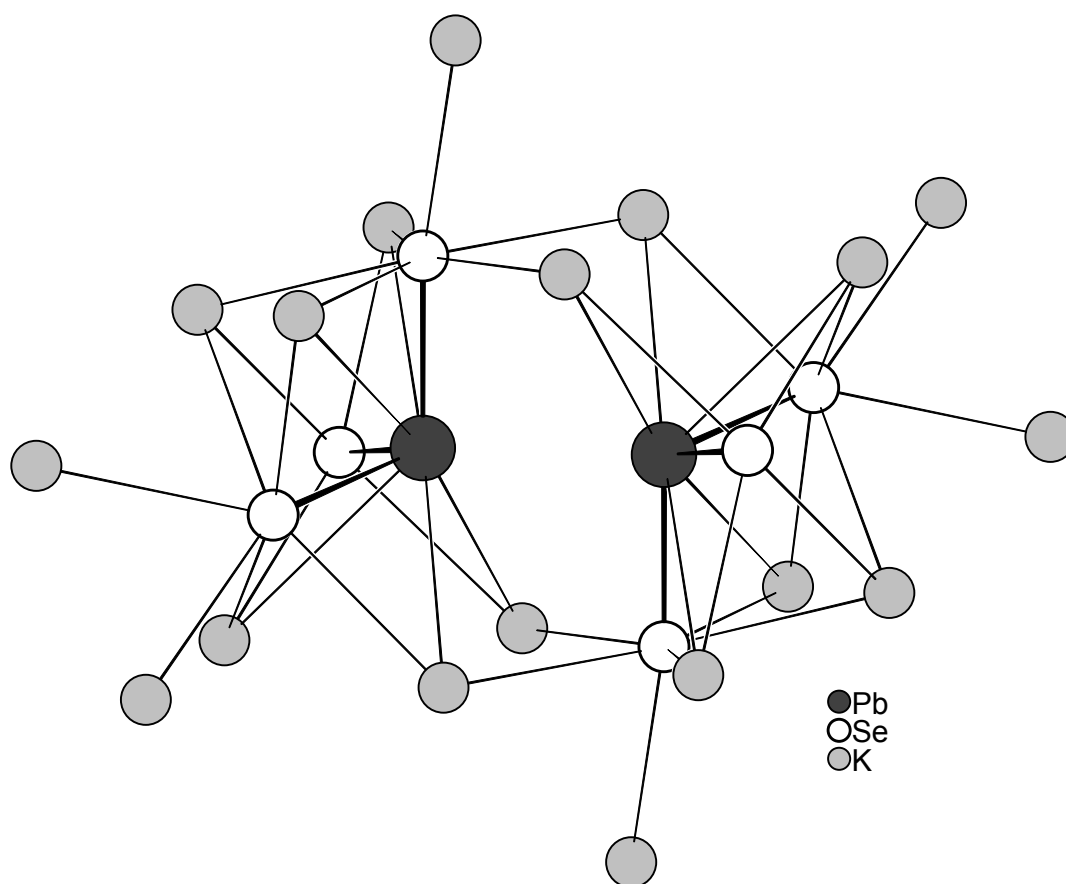
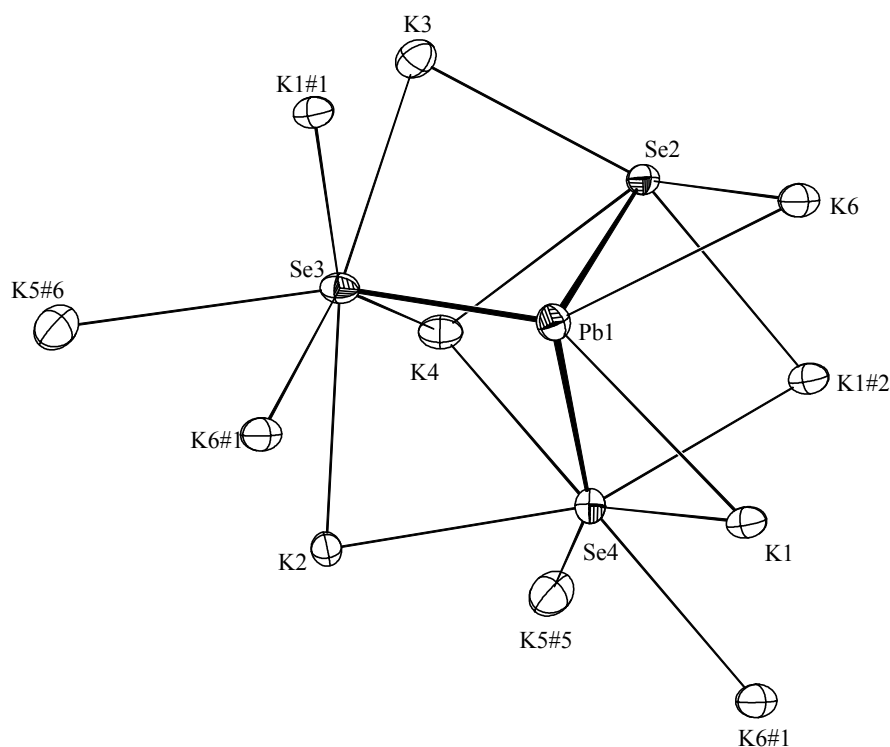


Abb. 99 Inversionssymmetrische Einheit aus zwei $[PbSe_3]^{4-}$ -Anionen und den sie umgebenden K^+ -Ionen



Pb1 - K6	3.653(2)
- K1	3.750(2)
Se2 - K3	3.232(2)
- K1#2	3.327(2)
- K6	3.563(2)
- K4	3.342(2)
Se3 - K1#1	3.366(2)
- K3	3.338(2)
- K4	3.342(2)
- K2	3.380(2)
- K5#6	3.602(2)
- K6#1	3.362(2)
Se4 - K1	3.396(2)
- K5#5	3.412(2)
- K6#1	3.339(2)
- K1#2	3.330(2)
- K2	3.364(2)
- K4	3.524(2)

Abb. 100: ORTEP-Plot der koordinativen Umgebung eines $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anions durch K^+ (Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Tab. 41: Abstände (Å) der K^+ -Ionen um das $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion

Die K^+ - Se^- -Abstände erstrecken sich von 3.232 bis 3.653 Å und sind beispielsweise mit denen in K_2Se_5 (3.292 - 3.650 Å) vergleichbar^[77]. Das $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion wird dabei insgesamt von 11 K^+ -Ionen umgeben. Se2 wird lediglich von vier K^+ -Kationen koordiniert, während Se3 und Se4 jeweils sechs solche Kontakte aufweisen. Dafür findet man jedoch zu Se2 mit 3.232 Å den weitaus kürzesten Abstand eines K^+ -Ions zu einem Se-Atom in dieser Struktur.

Das zweite in dieser Verbindung vorhandene Anion ist ein monoatomares Se^{2-} -Anion. Dieses wird von sieben K^+ -Ionen in einem Intervall zwischen 3.337 und 3.379 Å umgeben. Die Abstände sind vergleichbar mit denen in K_2Se (3.324 Å), in dem ein Se^{2-} -Anion acht K^+ -Ionen koordiniert^[32]. Die Regelmäßigkeit bezüglich der Distanzen wird von den K^+ - Se^{2-} - K^+ -Winkeln nicht befolgt: Das Koordinationspolyeder um Se^{2-} ist stark verzerrt.

Die sechs symmetrieunabhängigen K^+ -Ionen werden in relativ unübersichtlicher Weise von den geladenen Se-Atomen, sowie den ebenfalls vorhandenen NH_3 -Molekülen koordiniert. Drei der pro Formeleinheit vorhandenen K^+ -Ionen besitzen sechs Liganden, die drei anderen je fünf. Als koordinative K^+ - NH_3 -Abstände werden hier Distanzen zwischen 2.902 und 3.266 Å betrachtet, was im Einklang mit Werten, die in anderen Kaliumammoniakaten gefunden worden sind, steht^[5, 6].

Die Verknüpfung der Komponenten untereinander über Ionen-Ionen- und Ionen-Dipol-Wechselwirkungen findet vorzugsweise in der ac-Ebene statt. Der anionische Teil der

Struktur der so gebildeten Schichten wird durch zweidimensionale Translation einer Einheit aus zwei benachbarten $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Molekülen, sowie der zwei Se^{2-} -Anionen, die den kürzesten Abstand zueinander aufweisen, erzeugt. Auf diese Weise kommen gewellte Doppelschichten zustande. Diese werden in b-Richtung lediglich durch Kontakte eines K^+ -Ions mit einem Se-Atom einer $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Einheit der einen und eines Se^{2-} -Anions der anderen Doppelschicht miteinander verbunden (Abb. 101).

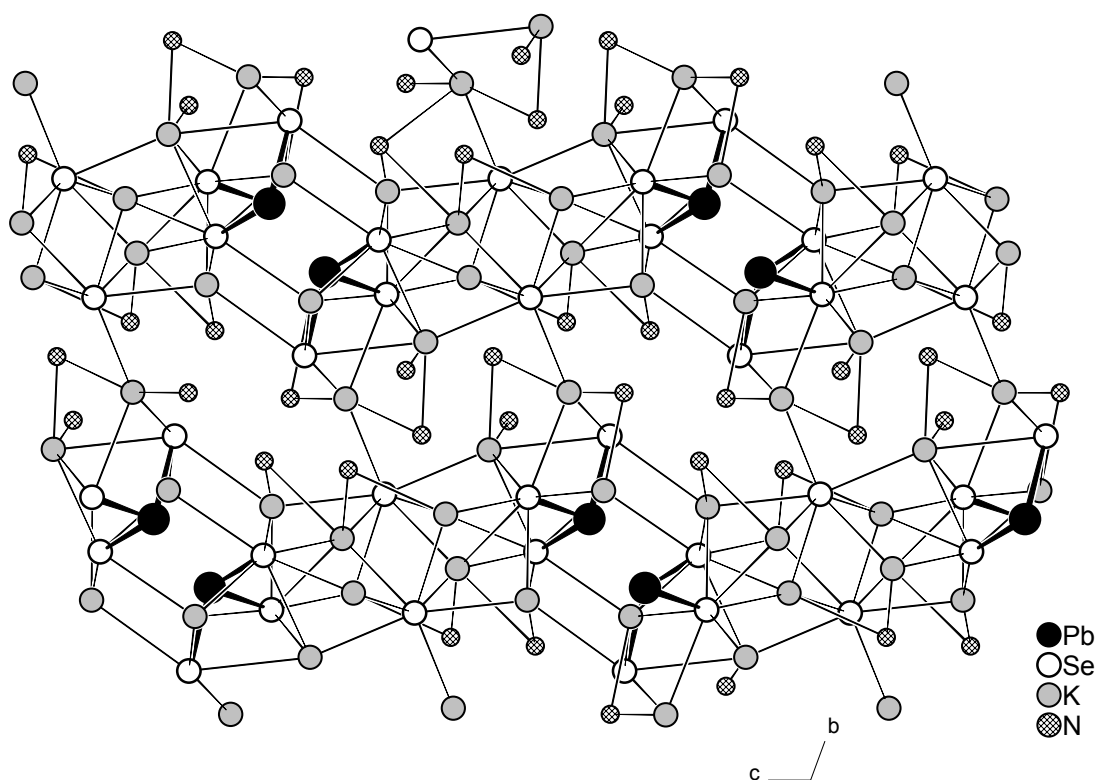


Abb. 101: Zwei Doppelschichten in der ac-Ebene und ihre Verknüpfung in b-Richtung (H-Atome der NH_3 -Moleküle aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen)

Feinere Details der Struktur sind der Abbildung 102 zu entnehmen, die einen kleineren Ausschnitt dieser wiedergibt.

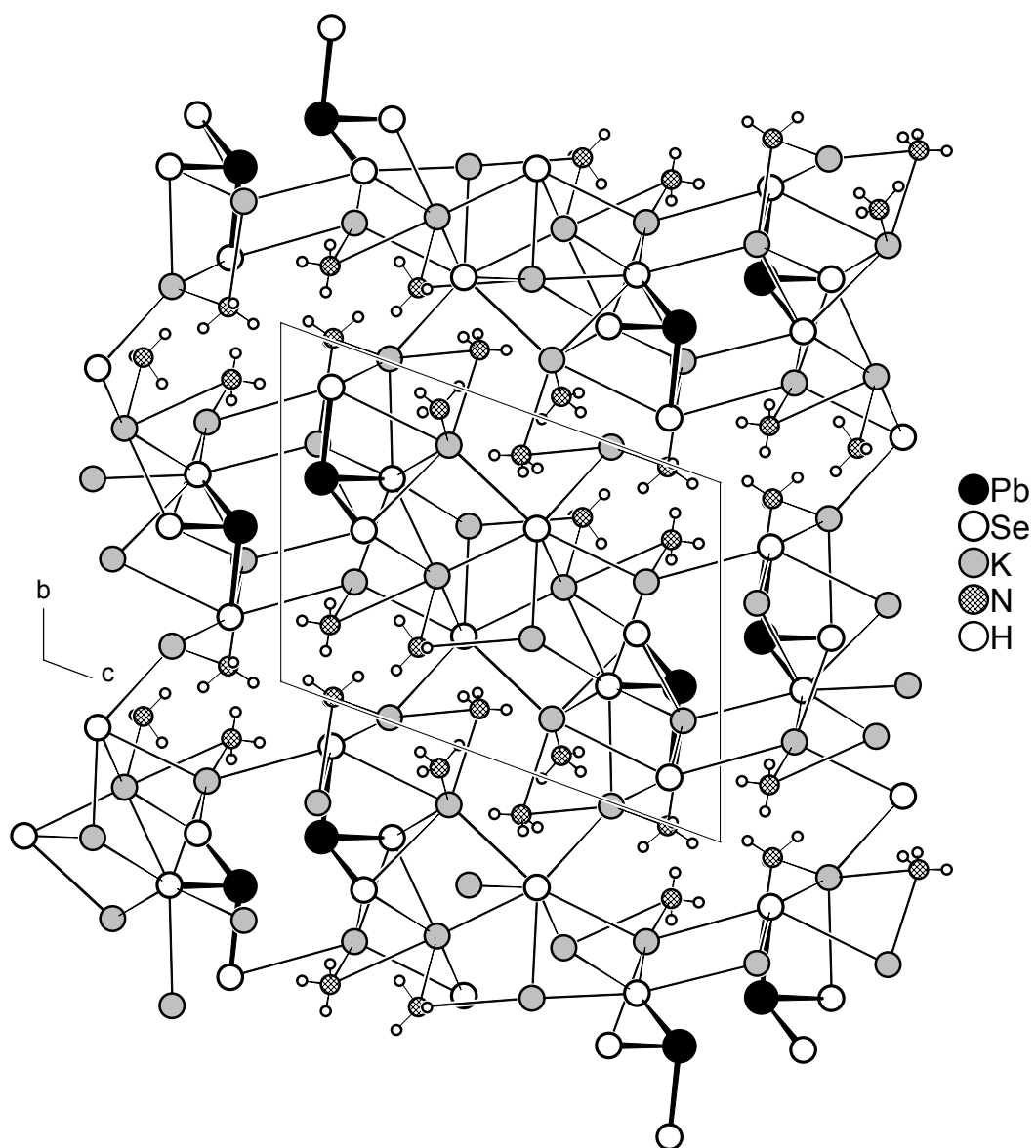


Abb. 102: Ausschnitt der Struktur von $K_6[PbSe_3]Se \cdot 5NH_3$ in Projektion auf die bc-Ebene

6.3 $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16\text{NH}_3$

Darstellung

Wie bereits im Abschnitt 6.1 erwähnt, wurden die beiden in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen aus einem Ansatz erhalten. Dessen Präparation ist in 6.2 beschrieben. Zu erwähnen ist hier jedoch, daß Kristalle der Titelverbindung bei der ersten Sichtung des Ansatzes nicht entdeckt worden sind, sondern nur solche, die $\text{K}_6[\text{PbSe}_3]\text{Se} \cdot 5\text{NH}_3$ enthalten. Erst bei weiterer Lagerung über mehrere Wochen hinweg wuchsen in der Lösung Einkristalle des $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16\text{NH}_3$. Diese waren tief orange-rot mit rhombenförmigem Habitus und fielen in einer Zahl an, die die der zuerst entdeckten Phase bei weitem übertraf.

Einer der überaus empfindlichen Kristalle (Zersetzung unter Schwarzwerden bei kurzem Kontakt mit Luft), wurde für eine röntgenographische Charakterisierung präpariert und auf dem IPDS vermessen.

Röntgenographische Charakterisierung

Der Datensatz des monoklinen Kristalls wies auf Grund der einzigen Auslöschungsbedingung $0k0$ mit $k = 2n$ auf das Vorliegen der Raumgruppe $P2_1$ oder $P2_1/m$ hin. Die Strukturlösung und -verfeinerung gelang in der zentrosymmetrischen Variante. Dabei wurden sukzessive die Lagen von zwei Pb-, fünf Se-, fünf K-, sowie zwölf N-Atomen in der asymmetrischen Einheit aufgefunden und isotrop verfeinert. Da die Lagen der Atome N11 und N12 sich so nahe an der Spiegelebenen befanden, daß sich durch die Spiegelung ein chemisch nicht sinnvoller Abstand zwischen den jeweils symmetrieäquivalenten Atomen ergab, wurde eine Splitlagenverfeinerung für diese vorgenommen.

Nach einer empirischen Absorptionskorrektur und der anisotropen Verfeinerung der Struktur konnten die Lagen der H-Atome, welche an den Atomen N1 bis N10 gebunden sind, in der Differenzfouriersynthese aufgefunden werden. Ihre Lagen wurden zum Teil auf gleiche Abstände untereinander und zu ihrem jeweiligen Bindungspartner restraint, zum Teil wurden für den N-H-Abstand auch Zielwerte vorgegeben. Die isotropen Auslenkungsparameter der H-Atome von vier NH_3 -Molekülen konnten dabei frei verfeinert werden, die übrigen wurden an die des jeweiligen Bindungspartners gekoppelt.

Tabelle 42 enthält alle Informationen zur Strukturermittlung.

Anzahl der Frames	126
ϕ -Inkrement ($^{\circ}$)	1.0
Belichtungszeit (min)/Frame	18
Kristallgröße	ca. 0.2 x 0.2 x 0.1
Meßtemperatur (K)	123
Kristallsystem,	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /m (Nr. 11)
a (Å)	10.0844(6)
b (Å)	16.6124(8)
c (Å)	14.955(1)
β ($^{\circ}$)	108.227(7)
Volumen (Å ³)	2379.7(2)
Z	2
M (g·mol ⁻¹)	1916.8
ρ_c (g·cm ⁻³)	2.675
F (000)	1736
μ (MoK α)(mm ⁻¹)	17.601
θ -Bereich ($^{\circ}$)	2.16 - 25.92
Gesamtzahl der Reflexe	11805
Zahl der unabhängigen Reflexe (R_{int})	4749 (0.0375)
Zahl der Parameter, restraints	265, 24
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0245
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0499
R_1 (alle Daten)	0.0349
wR_2 (alle Daten)	0.0515
GooF	0.925
Restelektronendichte	1.269/-0.947

Tab. 42: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von K₁₀[PbSe₃][PbSe₂]·16NH₃

Strukturbeschreibung

Der anionische Teil der Struktur besteht aus zwei verschiedenen komplexen Selenoplumbaten. Das eine stellt das in $K_6[PbSe_3]Se \cdot 5NH_3$ erstmalig beobachtete $[PbSe_3]^{4-}$ -Molekülanion dar. In dem anderen liegt Pb(II) lediglich an zwei Se-Atome gebunden vor. Formal betrachtet geht es aus dem Verlust eines Se^{2-} aus dem $[PbSe_3]^{4-}$ -Anion hervor. Es besitzt also nur noch eine zweifach negative Ladung. Während die Valenzorbitale des Pb-Atoms des $PbSe_3^{4-}$ vollbesetzt sind, verbleibt am Pb-Atom des $[PbSe_2]^{2-}$ ein vakantes Valenzorbital. Wie in der Einführung bereits erwähnt, werden solche Moleküle mit einem Elektronensextett am Blei in Analogie zu den Carbenen als Plumbylene bezeichnet.

Abbildung 103 stellt das hier vorliegende $[PbSe_2]^{2-}$ -Anion dar.

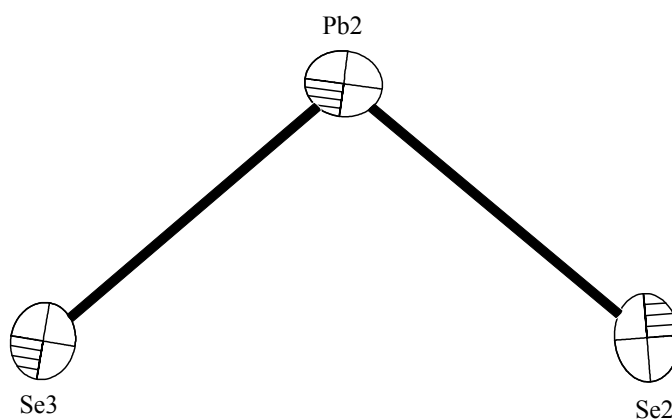


Abb. 103: ORTEP-Plot des $[PbSe_2]^{2-}$ -Anions
(Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Pb2 - Se2	2.7260(8)	Se2 - Pb2 - Se3	99.24(3)
Pb2 - Se3	2.7261(9)		

Tab. 43: Abstände (Å) und Winkel (°) im $[PbSe_2]^{2-}$ -Anion

Auffällig ist, daß die beiden Pb-Se-Abstände nur minimal divergieren, bzw. im Rahmen der Meßgenauigkeit als identisch zu betrachten sind. Sie liegen 0.017 Å unterhalb der mittleren Pb-Se-Distanz im $[PbSe_3]^{4-}$ -Anion des $K_6[PbSe_3]Se \cdot 5NH_3$ (2.7432 Å) und 0.0353 Å unter dem entsprechenden Wert des in dieser Verbindung vorhandenen $[PbSe_3]^{4-}$ (2.7613 Å s. Tab.xxx). Dies ist erklärlich durch den größeren Raum, der den Se-Liganden im $[PbSe_2]^{2-}$ zur Verfügung steht, so daß eine Annäherung dieser an das Pb-Zentrum und damit eine stärkere Wechselwirkung mit ihm möglich wird, ohne daß zu starke repulsive Kräfte zwischen den Se-Atomen wirksam werden. Der Se-Pb-Se-Winkel von 99.24° ist mit dem mittleren Wert für diese Größe im $[PbSe_3]^{4-}$ dieser Verbindung, des $K_6[PbSe_3]Se \cdot 5NH_3$, sowie im $[PbTe_3]^{4-}$ des

$K_4[PbTe_3] \cdot 2en$ vergleichbar (100.21, 101.40, bzw. 100.37°). Es ist deshalb anzunehmen, daß die bindenden Orbitale auch hier vor allem p-Charakter besitzen und zwar in ähnlichem Umfang wie die in den trigonal-pyramidalen $[PbE_3]^{4-}$ -Anionen.

Kovalent gebundene Spezies mit nicht abgeschlossener Valenzschale sind elektronisch instabil. Es sind daher bestimmte Einflüsse nötig, die ihre Existenz ermöglichen.

Plumbylene sind bisher vor allem in der metallorganischen Chemie dieses Elements aufgetreten. $Pb[CH(SiMe_3)_2]_2$, welches das erste synthetisierte Dialkylplumbylen darstellt, liegt im Kristall monomer vor ^[78]. Ein Zerfallsmechanismus wird hier durch den sterischen Anspruch der Bis-trimethylsilyl-methyl-Reste unterdrückt. Diese kinetische Hemmung wird womöglich durch eine hyperkonjugative Wechselwirkung der C-Si- σ -Orbitale mit dem Pb-Atom ergänzt (β -Effekt des Si ^[79]). Durch die so erzielte partielle Population des vakanten Orbitals am Pb erfährt das Molekül eine zusätzliche elektronische Stabilisierung.

Neben diesen intramolekularen Einflüssen werden im Festkörper auch intermolekulare Wechselwirkungen beobachtet, die zur Stabilisierung der jeweiligen Spezies beitragen. Decamethylplumbocen (Cp^*_2Pb) liegt in der Gasphase, sowie im Festkörper monomer vor, während Plumbocen (Cp_2Pb) beim Übergang in den festen Zustand polymerisiert ^[80]. Es bilden sich Ketten, in denen Pb von drei anstelle von zwei Cyclopentadienylliganden koordiniert wird, wobei zwei von diesen verbrückend wirken. Die Elektronendichte am Pb wird also durch das Feld eines zusätzlichen Liganden erhöht.

Im hier vorliegenden plumbylenanalogen $[PbSe_2]^{2-}$ -Anion ist eine intramolekulare kinetische Stabilisierung durch raumfordernde Bindungspartner nicht gegeben. Womöglich bewirkt eine partielle Rückbindung von den lone-pairs der geladenen Se-Atome zum Blei einen gewissen Stabilitätszuwachs.

Deutlich erkennbar ist jedoch eine intermolekulare Wechselwirkung mit dem Pb-Zentrum, die das Elektronendefizit an diesem Atom abbaut. Die durch die drei Atome des $[PbSe_2]^{2-}$ -Anions definierte Ebene liegt in der Spiegelebene des Symmetrierüsts der Raumgruppe $P2_1/m$. Es wird von zwei symmetrieäquivalenten $[PbSe_3]^{4-}$ -Anionen dergestalt umgeben, daß jeweils ein Se-Atom dieser Einheiten einen Abstand von 3.2992(6) Å zum Pb-Atom des $[PbSe_2]^{2-}$ -Molekülanions aufweist. Dieser Abstand ist zwar um nahezu 0.6 Å größer als der im $[PbSe_2]^{2-}$ -Anion vorliegende kovalente Bindungsabstand zwischen Pb und Se, er ist jedoch erheblich kürzer als die Summe der van der Waalsradien dieser Atome (2.0 bzw. 1.85 Å ^[27]). Die Geometrie der Anordnung aus zwei Se-Atomen (Se1 und Se1#2) spiegelsymmetrischer $[PbSe_3]^{4-}$ -Einheiten und dem Pb-Atom des $[PbSe_2]^{2-}$ -Anions gibt womöglich sogar einen Hinweis auf die Natur des leeren Valenzorbitals am Pb-Atom (s. Abb. 104). Der Se1-Pb2-Se1#2-Winkel beträgt 156.90°. Daraus folgt für den Winkel zwischen der Verbindungslinie eines dieser Se-Atome zum Pb und der durch das V-förmige $[PbSe_2]^{2-}$ -Molekül aufgespannten Ebene ein Wert von 101.56°. Dieser Winkel ist vergleichbar mit dem Bindungswinkel von 99.24° im Molekül. Als Interpretation dieser Beobachtung kommt die Wechselwirkung zweier lone-pairs an jeweils einem Se-Atom mit den beiden Lappen des leeren, ebenfalls vorwiegend p-Charakter aufweisenden Orbitals am Pb in Frage.

Abbildung 104 stellt die aus dieser sekundären Wechselwirkung resultierende trimere Einheit aus zwei $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ und einem $[\text{PbSe}_2]^{2-}$ -Anion dar.

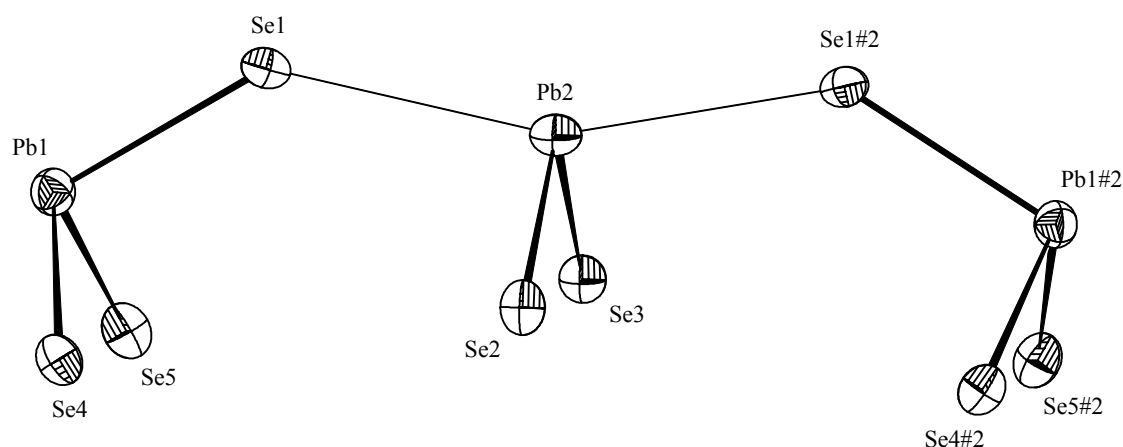


Abb. 104: ORTEP-Plot des Trimers aus zwei $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ - und einer $[\text{PbSe}_2]^{2-}$ -Einheit in $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16\text{NH}_3$ (Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Pb1 - Se1	2.7858(6)	Se1 - Pb1 - Se4	98.70(2)
- Se4	2.7465(6)	Se1 - Pb1 - Se5	101.60(2)
- Se5	2.7517(7)	Se4 - Pb1 - Se5	100.34(2)
2 x Pb2 - Se1	3.2992(6)	Se1 - Pb1 - Se1#2	156.90(2)

Tab. 44: Abstände (Å) und Winkel (°) im $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion und der trimeren Einheit

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome
#2 x, -y+0.5, z

Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen einer sekundären Wechselwirkung zwischen den symmetrieäquivalenten Se1-Atomen und Pb2 ergibt sich aus der Betrachtung der Pb-Se-Bindungsabstände im $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion: Die Distanzen der Atome Se4 und Se5 zu Pb1 divergieren lediglich um 0.005 Å voneinander. Die Bindung des Se1 zu Pb1 ist im Vergleich dazu gedehnt. Dabei beträgt die Differenz zum längeren der beiden anderen Abstände 0.034 Å (s. Tab. 44). Auf Grund der sekundären Wechselwirkung mit dem Pb-Atom des $[\text{PbSe}_2]^{2-}$ -Anions kommt es zur Verringerung der Elektronendichte zwischen Se1 und Pb1, was sich in einer Vergrößerung der Bindungslänge äußert.

Solch eine Lewisbasestabilisierung eines Pb-Zentrums mit Elektronensextett ist in einer Verbindung dieses Elements mit Chalkogenliganden bereits beobachtet worden. In $[\text{PbS}_2(\text{CH}_2)_2]$ wird Pb(II) von Ethan-1,2-dithiolat koordiniert ^[81]. Die S-Atome des Chelatliganden sind in einem Abstand von 2.660 und 2.665 Å an Pb gebunden. Der Abstand des Pb(II) zu zwei S-Atomen aus je einem weiteren Liganden beträgt 3.032 bzw. 3.056 Å. Die Geometrie dieser Anordnung aus zwei kovalent gebundenen und zwei die Elektronenlücke am Blei partiell auffüllenden S-Atomen entspricht dabei weitgehend der hier gefundenen.

Die Se-Atome der trimeren Einheit weisen Kontakte zu insgesamt 18 K^+ -Ionen auf. Während die Se-Atome des $[\text{PbSe}_2]^{2-}$ -, sowie die Atome Se4 und Se5 des $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anions je vier K^+ koordinieren, steht Se1 in Kontakt zu sechs K^+ -Ionen (Abbildung 105). Die zu diesen Wechselwirkungen korrespondierenden Abstände erstrecken sich über den Bereich zwischen 3.2557 und 3.5553 Å und sind damit mit denen in $\text{K}_6[\text{PbSe}_3]\text{Se}\cdot 5\text{NH}_3$ vergleichbar.

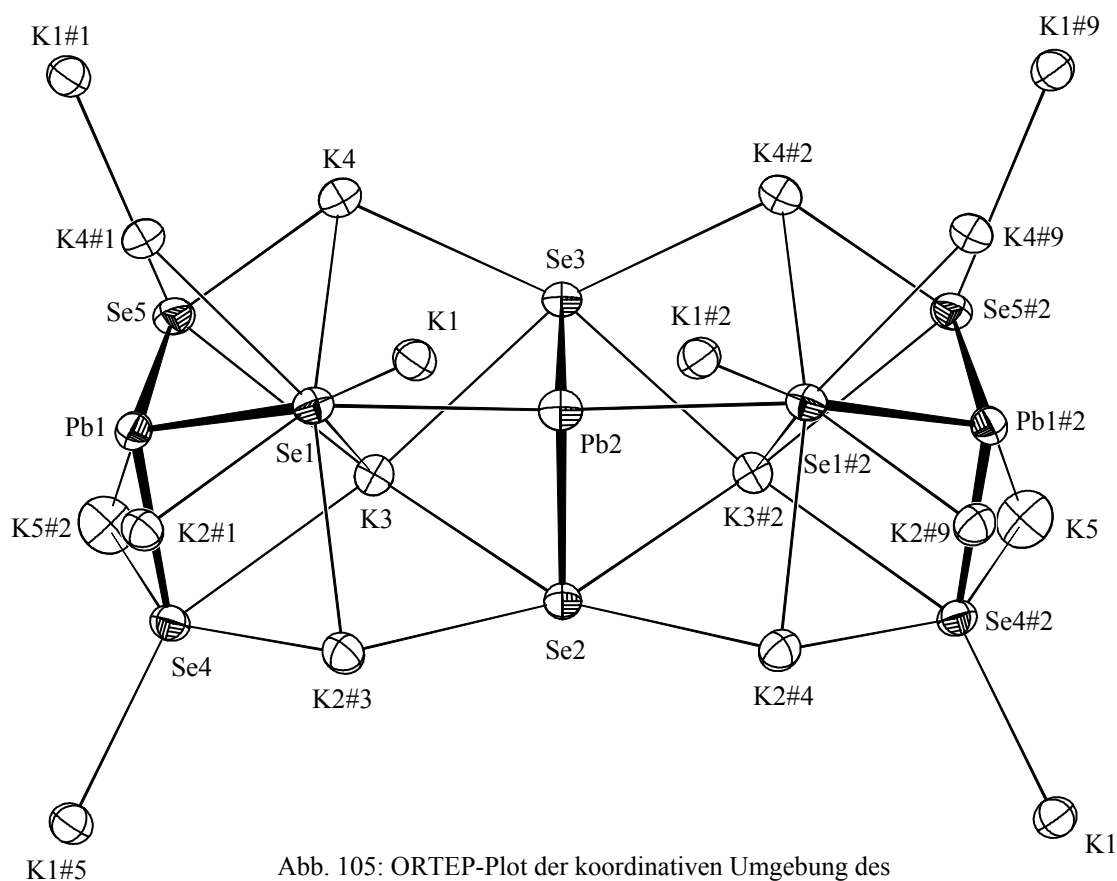


Abb. 105: ORTEP-Plot der koordinativen Umgebung des Trimers aus zwei $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ - und einem $[\text{PbSe}_2]^{2-}$ -Anion durch K^+ -Ionen (Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit)

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome

#1 -x+1, -y, -z+1 #2 x, -y+0.5 #3 x+1, y, z
#4 x+1, -y+0.5, z #9 -x+1, y+0.5, -z

Die Verknüpfung der Einheiten über Se^- - K^+ -Kontakte führt zur Ausbildung eines Netzwerks, welches zweidimensional in der ab -Ebene ausgedehnt ist. Abbildung 106 stellt diese Teilstruktur des $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16\text{NH}_3$ in Projektion auf die ab -Ebene dar, Abbildung 107 zeigt sie in Projektion entlang der a -Achse in perspektivischer Ansicht.

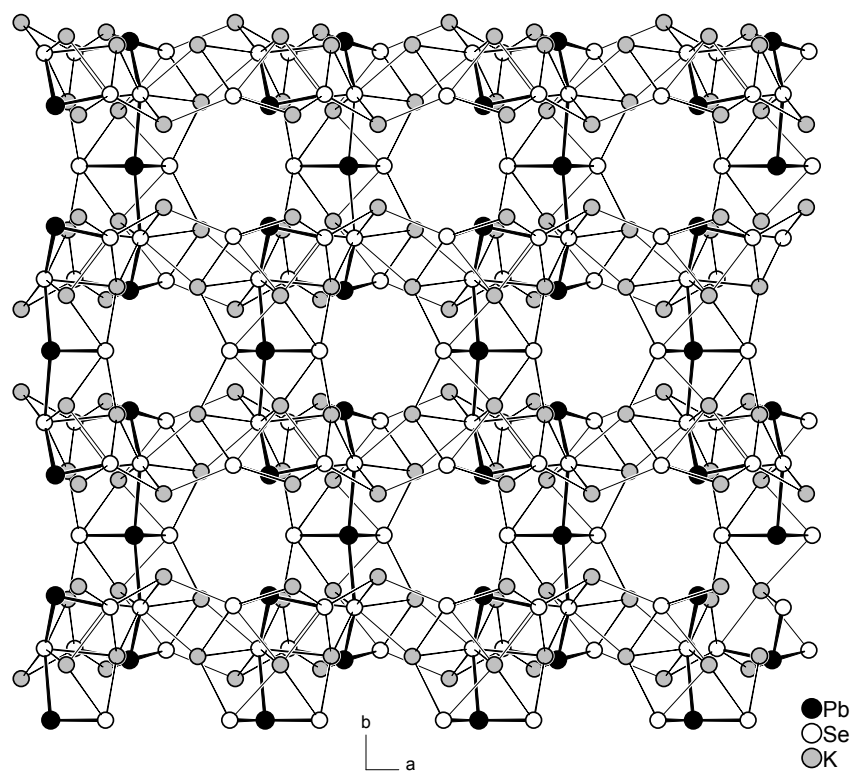


Abb. 106: Zweidimensionales Netzwerk aus $[\text{PbSe}_3]^{4-}$, $[\text{PbSe}_2]^{2-}$ und K^+ -Ionen in Projektion auf die ab -Ebene

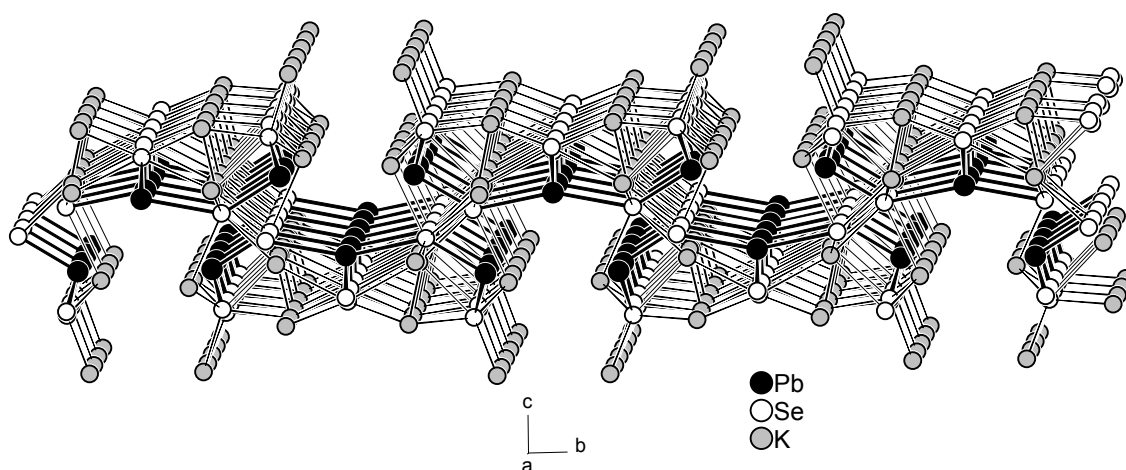


Abb. 107: Ansicht einer Schicht in perspektivischer Projektion entlang der a -Achse

Wie Abb. 106 zu entnehmen ist, findet die ionische Vernetzung in zwei Dimensionen nicht raumerfüllend statt. Die gewellten Schichten enthalten Lücken, die durch einen Teil der zwölf kristallographisch unabhängigen NH_3 -Moleküle aufgefüllt werden (Abb. 108).

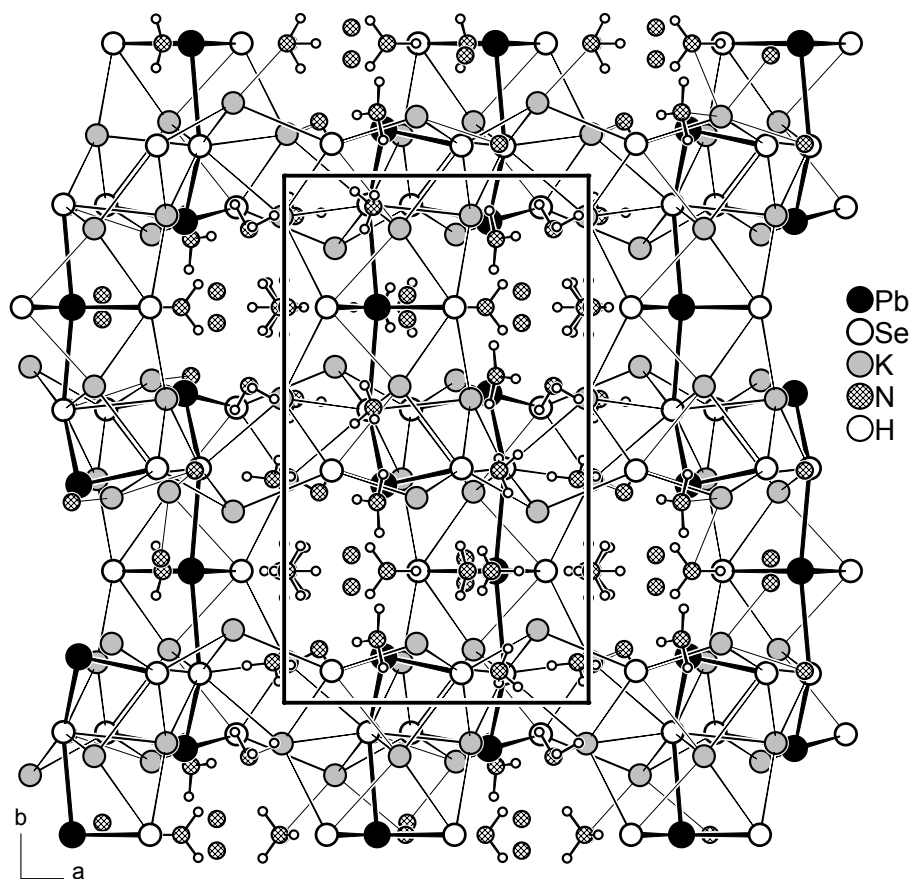


Abb. 108: Ausschnitt der Gesamtstruktur von $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3][\text{PbSe}_2] \cdot 16\text{NH}_3$ in Projektion auf die ab -Ebene

Drei der in der asymmetrischen Einheit vorhandenen NH_3 -Moleküle fungieren als reine Solvensmoleküle, füllen also lediglich Lücken in der Kristallstruktur auf. Die anderen weisen Kontakte zu den K^+ -Ionen in einem Abstandsintervall von 2.872 bis 3.125 Å auf. Über diese Ionen-Dipol-Wechselwirkung wird die Koordinationssphäre der K^+ -Ionen komplettiert und die Schichten in c -Richtung miteinander verknüpft (Abb. 109).

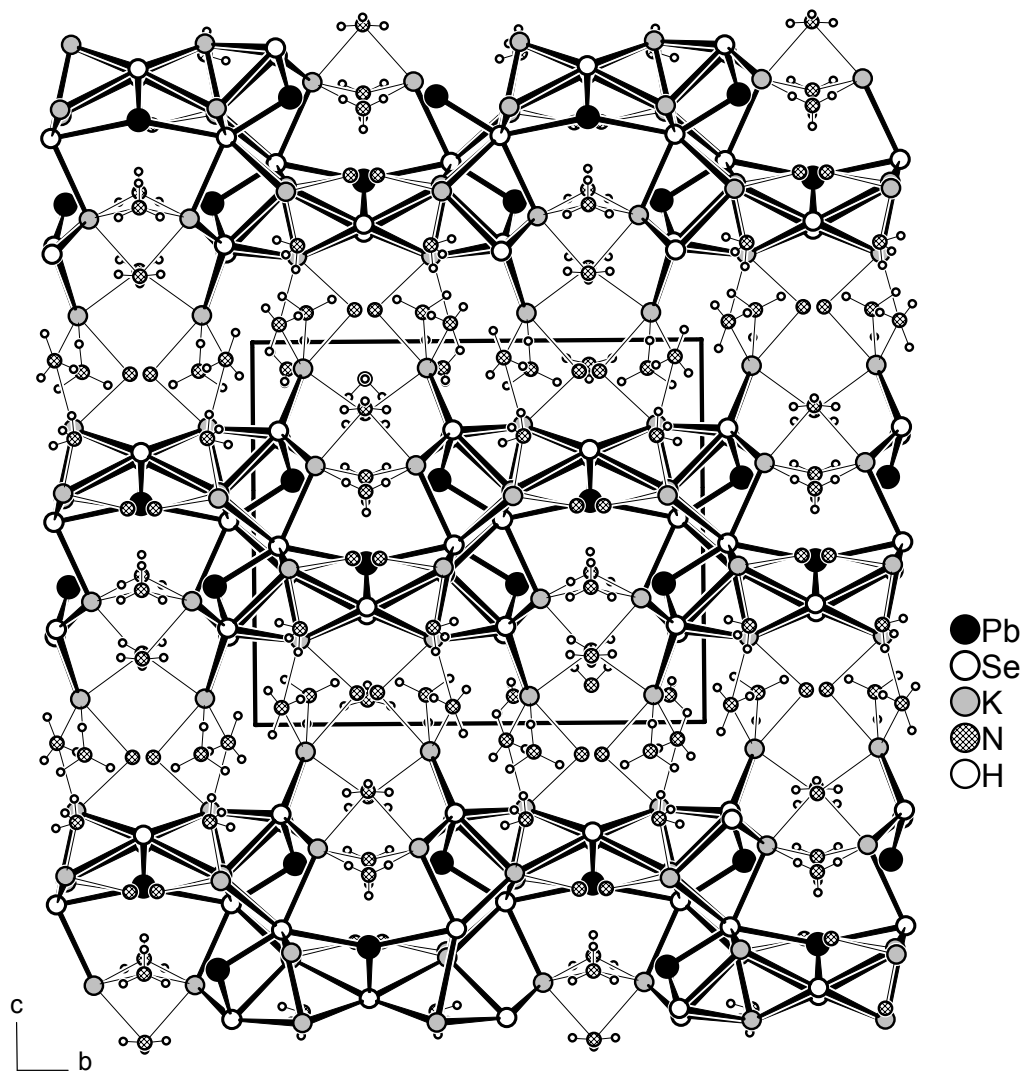
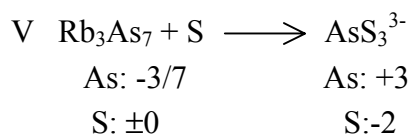
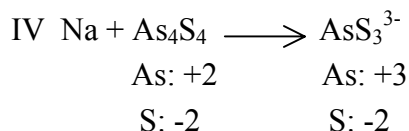
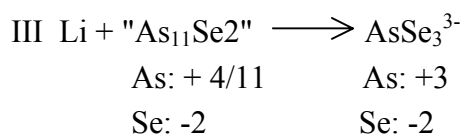
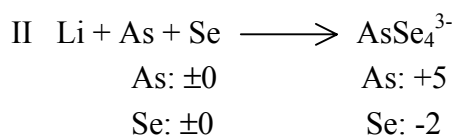
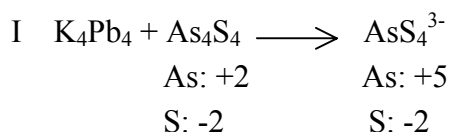


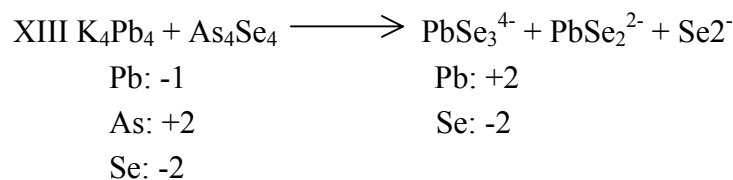
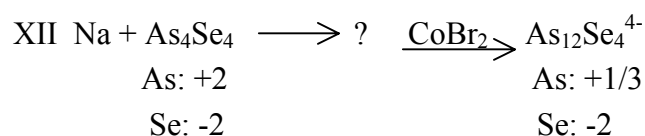
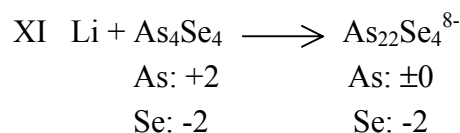
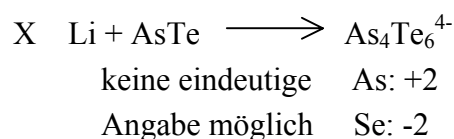
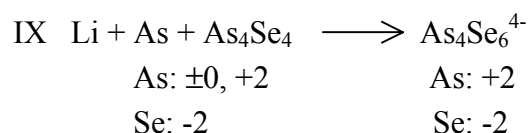
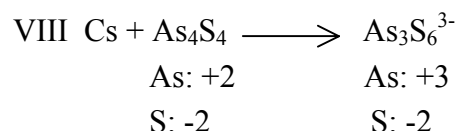
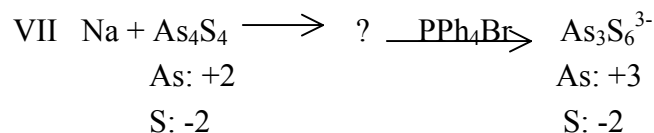
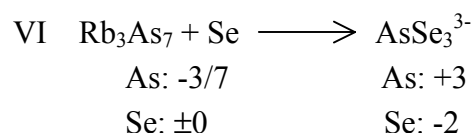
Abb. 109: Verknüpfung der durch K^+ - Se^- -Kontakte generierten Schichten in c-Richtung

7 Zusammenfassung und Diskussion

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Synthesen der jeweiligen Verbindungen lediglich anhand ihrer Darstellungsweise beschrieben. Eine Reaktionsgleichung ließ sich in keinem Fall angeben, da als einziges Produkt nur die Verbindung untersucht werden konnte, welche in Form von Einkristallen gebildet worden war. Über mikrokristalline, amorphe oder Produkte, die in nach erfolgter Reaktion in gelöstem Zustand oder als Bodenkörper vorlagen, konnten keinerlei Angaben gemacht werden. Zudem wurde nicht untersucht, inwiefern die eingesetzten Edukte vollständig abreagiert hatten. Eine Aussage über die Reaktionsabläufe, die zu den einkristallinen Produkten führten, läßt sich deshalb nur schwerlich treffen. Dennoch sollen hier einige Gesichtspunkte zu dieser Problematik erörtert werden.

Im Folgenden werden die zu den jeweils im Festkörper charakterisierten Spezies führenden Reaktionen schematisch dargestellt. Da die Reaktionen nur die eingesetzten, nicht kationenbildenden Edukte modifizierten, werden zur Verdeutlichung der Verhältnisse lediglich die resultierenden Anionen als Produkte aufgeführt. Ebenso werden die an der Produktbildung mitbeteiligten Ammoniakmoleküle weggelassen. Alle Umsetzungen stellen Redoxreaktionen dar. Die Oxidationszahlen der interessierenden Atome werden deshalb ebenfalls angegeben.





An der Aufstellung erkennt man, daß alle Reaktionen unter vollständiger Rekonstruktion des Eduktmaterials verlaufen waren, d.h. in keinem Fall lag ein struktureller Bezug zwischen dem im Festkörper vorgefundenen Anion und der eingesetzten Arsen/Chalkogen-Spezies vor.

In den meisten Fällen wurde als Reaktionsprodukt ein Anion beobachtet, in dem Arsen eine größere Anzahl von Chalkogenatomen bindet als im Ausgangssystem. Formal bedeutet dies eine Erhöhung der Oxidationsstufe des Arsens. Besonders deutlich äußerte sich diese

Änderung der Bindungsverhältnisse am Arsen in den Reaktionen I und II. As liegt am Ende beider Reaktionen an vier Chalkogenatome gebunden vor. Im ersten Fall bedeutet dies eine Erhöhung der Oxidationsstufe am Arsen um +3, im zweiten Fall um +5. Da alle primär erzeugten Lösungen jedoch zu Beginn der jeweiligen Reaktionen reduzierende Systeme darstellten, bedeutet dies, daß Arsenatome im Verlauf der Umsetzungen bei der Bildung des resultierenden Molekülanions selber als Reduktionsmittel gewirkt, d.h. in das Reaktionsgeschehen eingegriffen haben müssen. Formal betrachtet liegt dieser reduzierende Charakter an den vier zweibindigen As-Atomen des $\text{As}_{22}\text{Se}_4^{8-}$ -Anions konserviert vor. In den Reaktionen V und VI war die reduzierende Wirkung des Arsens bereits im Ausgangsmaterial vorhanden.

Die in der Einleitung formulierte Fragestellung, ob die Reduktion eines Arsenchalkogenids unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zu einem Reaktionsprodukt führt, oder ob mehrere reduzierte Spezies in den Lösungen vorliegen, kann nun beantwortet werden: Vergleicht man z.B. die Reaktionen IV und VII miteinander, so erkennt man, daß bei identischer Durchführung der Reduktion jeweils vom Kation abhängig unterschiedliche Anionen im Festkörper beobachtet wurden. In Reaktion VII griff das im Kristall vorliegende Kation nicht ins eigentliche Reaktionsgeschehen ein, sondern diente nur dazu, mit einer der vorhandenen anionischen Spezies eine stabile Packung zu bilden. Die unterschiedlichen Resultate zeigen, daß die Lösungen mindestens diese zwei Anionen enthalten haben müssen. Dabei stellt sich die Frage ob in den primär erzeugten Lösungen ein nachgelagertes dynamisches Gleichgewicht zwischen verschiedenen Spezies vorliegt, oder ob sich nur eine bestimmte Auswahl von Anionen bildet, von denen dasjenige, welches mit dem jeweiligen Kation die stabilste Packung zu bilden vermag, im Festkörper aufgefunden wird.

Im ersten Fall würde das Kation am Reaktionsgeschehen dahingehend teilnehmen, daß es aufgrund des Kristallwachstums ein bestimmtes Anion aus dem Lösungsgleichgewicht entfernt, welches so laufend nachgebildet wird, bis die Konzentration der Kationen nicht mehr ausreicht, um das Löslichkeitsprodukt dieser Verbindung zu überschreiten.

Für solch einen Templateffekt des jeweils vorliegenden Kations existieren Hinweise: Reaktion XII (Bildung des $\text{As}_{12}\text{Se}_4^{4-}$ -Ions) wurde mit As_4S_4 als Chalkogenoarsenatquelle wiederholt. Dabei wurden ausschließlich Kristalle gebildet, welche das Reaktionsprodukt der direkten Umsetzung von Natrium mit As_4S_4 in Ammoniak enthielten. Im Gegensatz dazu führte die Reaktion VII ausschließlich zu dem dort angeführten Produkt. Das im $\text{Na}_3[\text{AsS}_3] \cdot 6\text{NH}_3$ vorhandene AsS_3^{3-} -Ion mußte sich also im dynamischen Gleichgewicht mit anderen Spezies befunden haben, welche durch bestimmte Kationen abgefangen werden können. Würden keine Gleichgewichtsreaktionen zwischen primär erzeugten Anionen in den Lösungen ablaufen, so müßten auch in Reaktion VII Kristalle des $\text{Na}_3[\text{AsS}_3] \cdot 6\text{NH}_3$ entdeckt worden sein. Da bei der modifizierten Reaktion XII anscheinend keine Spezies entstanden waren, welche mit Co(II)-Ionen einen stabilen Festkörper bilden konnten, wurde als die Phase mit dem geringsten Löslichkeitsprodukt $\text{Na}_3[\text{AsS}_3] \cdot 6\text{NH}_3$ gebildet.

Die Unterschiede in den Ergebnissen der Reduktion von As_4S_4 mit Lithium^[2], Natrium und Cäsium (Reaktionen IV und VIII) belegen ebenfalls die starke Abhängigkeit der Produktbildung vom jeweilig anwesenden Kation.

In diesem Zusammenhang ist die Bildung der in dieser Arbeit beschriebenen käfigstrukturierten Selenoarsenate (s. Kap. 5.2 und 5.3) besonders interessant. Sie stellen die einzigen Reaktionsprodukte dar, bei denen sich die Zahl der homoatomaren As-As-Bindungen im Vergleich zum Edukt erhöht hat. In allen anderen Reaktionen ist diese Zahl geringer geworden, bzw. es wurden Spezies beobachtet, welche ausschließlich heteroatomare Arsen-Chalkogen-Bindungen enthielten (weitere Ausnahme: Bildung des $\text{As}_4\text{Te}_6^{4-}$ -Anions aus AsTe , in dem keine As-As-Bindungen vorliegen (s. Kap.4.3.2)). Die im Anfangsstadium der Reaktionen gebildeten Fragmente müssen dort also unter Neuknüpfung von As-As-Bindungen miteinander reagiert haben.

Ist die Vermutung richtig, daß nachgelagerte Gleichgewichte in den Lösungen die Produktverteilung bestimmen, so würde das Kristallwachstum demnach nicht nur einen Abfangprozess für bestimmte Spezies bedeuten. Es würde vielmehr in diese Gleichgewichte eingreifen und so am eigentlichen Reaktionsgeschehen beteiligt sein. Vielleicht existieren sogar in Abhängigkeit von der Natur der jeweiligen Kationen direkte intermediäre Wechselwirkungen dieser mit Chalkogenoarsenatfragmenten der Lösung, wodurch die Bildung bestimmter anionischer Spezies induziert wird. Dies stellt natürlich eine reine Spekulation dar, da ein Beweis für solch einen Kationeneinfluß auf die Reaktion fehlt.

In dieser Arbeit wurde das Zintl-anion Pb_4^{4-} in zwei Versuchen zur reduktiven Umsetzung mit Arsenchalkogeniden benutzt. Im Falle der Reaktion mit As_4S_4 ließ sich als einziges Produkt $\text{K}_3[\text{AsS}_4] \cdot 7\text{NH}_3$ identifizieren (Reaktion I, Kap. 3.2). Das Plumbid diente für dessen Bildung demnach lediglich als Reagens. Am Aufbau der resultierenden Struktur ist Blei nicht beteiligt. Im Gegensatz dazu findet sich Arsen nach der Reduktion von As_4Se_4 mit Pb_4^{4-} im charakterisierten Molekülanion nicht wieder. Es bildeten sich dort Selenoplumbateinheiten, bzw. monoatomare Se^{2-} -Anionen (Reaktion XIII, Kap. 6.2, 6.3). Wäre die unterschiedliche Stärke von As-Se- bzw. Pb-Se-, sowie As-S- und Pb-S-Bindungen für die Produktbildung alleine ausschlaggebend, so wäre dieser Befund rätselhaft, da eine As-S bzw. As-Se-Bindung stärker ist als die entsprechende Bindung zum Blei. Wahrscheinlich hat man es hier ebenfalls mit Packungseffekten zu tun. Dabei wären die unterschiedlichen Stabilitäten der Kristallstrukturen von K^+ mit den jeweiligen Selenoplumbaten bzw. mit womöglich auch im Gleichgewicht vorhandenen Selenoarsenaten dafür verantwortlich, daß sich im Falle der Reduktion von As_4Se_4 mit Kalium nur Einkristalle bildeten, die die vorgefundenen Anionen $[\text{PbSe}_3]^{4-}$, $[\text{PbSe}_2]^{2-}$, bzw. Se^{2-} enthielten. Im Falle der Reduktion des As_4S_4 waren die Verhältnisse demnach genau umgekehrt.

Daß in der Lösung der Reaktion XIII ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Selenoplumbatspezies vorliegen muß, zeigt die Beobachtung, daß $\text{K}_5[\text{PbSe}_3]\text{Se} \cdot 5\text{NH}_3$ zuerst als einkristallines Produkt vorlag. Erst nach Verstreichen eines längeren Zeitraums hatten sich Kristalle des $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16\text{NH}_3$ gebildet. Die zu Anfang beobachteten Kristalle waren zudem fast vollständig verschwunden. Es ist deshalb davon auszugehen, daß sich die

Kristalle der primär gebildeten Verbindung im Laufe der Zeit zu Gunsten der im Gleichgewicht dieses Systems stabilsten Phase wieder aufgelöst hatten.

Alle Umsetzungen, einschließlich des Wachstums der Einkristalle erfolgten bei tiefen Temperaturen. Aus diesem Grund wurde in jedem Fall Ammoniak in den wachsenden Kristall mit eingebaut. An zahlreichen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen erkennt man, daß er sogar einen großen Einfluß auf die Strukturbildung der jeweiligen Einkristalle ausgeübt hat. Die Güte der bei tiefen Temperaturen aufgenommenen Datensätze läßt, wie in den Kapiteln drei bis sechs gezeigt, in den meisten Fällen eine recht präzise Analyse dieses Einflusses zu. Als Ergebnis läßt sich festhalten, daß Ammoniak auf vier Arten die Strukturen mitbestimmen kann.

Die stärkste dabei wirksame Wechselwirkung stellen die Ionen-Dipol-Kontakte mit Metallkationen dar. Liegt Li^+ als Gegenion vor, so wird gar zumeist das Auftreten des homoleptischen Tetraamminlithium-Komplexes beobachtet. Dieser besitzt eine in jeder Struktur identische Geometrie, die sogar in niedrig symmetrischen Kristallstrukturen mit großer Regelmäßigkeit (Tetraeder) ausgebildet vorliegt. Der Komplex fungiert so in den Festkörperverschmelzen als packungsbildende Komponente (s. vor allem $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AsSe}_4]$ Kap.3.2.2). Nur in einer in dieser Arbeit beschriebenen Verbindung machte es die Anforderung des Anions nötig, daß ein Li^+ -Ion seine elektronische Präferenz für die in den vorliegenden Verbindungen härteste Lewisbase NH_3 teilweise aufgeben mußte (Kap. 3.3.1).

In allen Verbindungen mit anderen Alkalimetallen wurde immer eine Mischkoordination des Kations durch Ammoniakmoleküle und Chalkogenatome beobachtet. Im $\text{Cs}_3[\text{As}_3\text{S}_6] \cdot 3.5\text{NH}_3$ liegt eines der kristallographisch unabhängigen Cs^+ -Ionen sogar ausschließlich durch S-Atome koordiniert vor (Kap. 4.2.2).

Die zweitstärkste attraktive Wechselwirkung stellen die in einigen Verbindungen ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammoniakmolekülen dar. Dabei führen diese im $\text{K}_3[\text{AsS}_4] \cdot 7\text{NH}_3$ zu einem räumlich ausgedehnten System (Kap.3.2.1), im $\text{Na}_3[\text{AsS}_3] \cdot 6\text{NH}_3$ werden auf diese Weise vier NH_3 -Moleküle miteinander verbunden (Kap. 3.3.2) und im $\text{Rb}_7[\text{AsSe}_3]_2\text{OH} \cdot 14\text{NH}_3$ zwei (Kap. 3.3.4).

Darüberhinaus sind in letzter Zeit durch Ammoniak aufgeweitete Thio- bzw. Selenoantimonate entdeckt worden, in denen Ammoniakmoleküle ebenfalls ein eigenständiges Strukturfragment bilden: Im bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnten $\text{Ba}_3[\text{SbSe}_3]_2 \cdot 28\text{NH}_3$ bilden die Kationen und Anionen eine neutrale Einheit aus, die in einem dreidimensionalen Netz aus NH_3 -Molekülen eingebettet ist^[21], in $\text{Na}_3[\text{SbS}_3] \cdot 10\text{NH}_3$ liegt das aus NH_3 -Molekülen gebildete Wasserstoffbrückenbindungssystem in Form von Ketten vor^[36]. Die Frage, welche Voraussetzungen die Grundstruktur aus Kationen und Anionen erfüllen muß, damit diese Bindungsart auftritt, kann noch nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Noch weniger läßt sich die Geometrie bzw. Dimensionalität der in den beschriebenen Verbindungen vorliegenden, auf diese Weise erzeugten Baugruppen erklären. Auffällig ist jedoch, daß solche Fragmente aus über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpften Ammoniakmolekülen bisher nur in solchen ammoniakhaltigen Verbindungen identifiziert worden sind, in denen einkernige Chalkogenopnicogenate den anionischen Teil der Struktur

bilden. Diese sind womöglich im besonderen Maße in der Lage, mit den jeweiligen Kationen regelmäßige Koordinationsgeometrien auszubilden. So liegen in allen bis jetzt charakterisierten mononuklearen Chalkogenopnicogenaten, in denen N-H-N-Wasserstoffbrückenbindungen eine Rolle spielen, Kation-Anion-Wechselwirkungen vor, die zu einer hohen Eigensymmetrie des resultierenden Koordinationspolyeders führen: In $K_3[AsS_4] \cdot 7NH_3$ und $Ba_3[SbSe_3]_2 \cdot 28NH_3$ besetzt das Anion jeweils eine dreizählige Drehachse des Symmetriegerüsts, während es in $Na_3[AsS_3] \cdot 6NH_3$ in einer Spiegelebene liegt. In $Na_3[SbS_3] \cdot 10NH_3$ liegen die Atome in $P2_1/c$ zwar auf allgemeinen Lagen, die Natrium-Schwefel-Kontakte führen jedoch zu einer Baugruppe mit nicht kristallographischer C_s -Symmetrie. Auf diese Weise verbleiben in den jeweiligen Strukturen unbesetzte Lagen, welche von Ammoniakmolekülen eingenommen werden können. Die Lücken, die von der Grundstruktur aus Metallkationen und Anionen vorgebildet sind, besitzen dabei solch eine Distanz zueinander, daß sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ammoniakmolekülen ausbilden können.

Weiterhin bestimmend dafür, ob solche Wechselwirkungen auftreten oder nicht scheint die relative Anzahl und die Funktionsweise der NH_3 -Moleküle in der Struktur zu sein. Das größte Verhältnis der Anzahl vorhandener NH_3 -Moleküle zur Anzahl der Kationen und Anionen liegt im $Ba_3[SbSe_3]_2 \cdot 28NH_3$ vor. Dort ist denn auch der höchste bisher beobachtete Vernetzungsgrad zwischen NH_3 -Molekülen verwirklicht ^[21]. In $Rb_3[AsS_3] \cdot 4NH_3$ besetzen die Kationen und Anionen ausschließlich allgemeine Lagen in $P2_1/c$. Sie "seigern" dabei nicht wie der entsprechende Strukturteil in $Na_3[SbS_3] \cdot 10NH_3$ zu isolierten molekularen Baugruppen aus ^[36], sondern bilden ein dreidimensionales Raumnetz miteinander. Dies hat zur Folge, daß die Grundstruktur aus Rb^+ - und $[AsS_3]^{3-}$ -Ionen eine solch große Packungsdichte aufweist, daß nur noch wenig Raum für zusätzliche Solvensmoleküle bleibt. Sie liegen quasi zu "verdünnt" in der Struktur vor, um miteinander in Wechselwirkung treten zu können.

In $[Li(NH_3)_4]_3[AsSe_4]$ und $[Li(NH_3)_4]_2[Li(NH_3)_2AsSe_3] \cdot NH_3$ (Kap. 3.2.2 und 3.3.1) sind es die starken Metallkation-Ammoniak-Wechselwirkungen, die trotz des hohen Ammoniakgehalts die Ausbildung von N-H-N-Wasserstoffbrückenbindungen verhindern. Die Lewisbasizität der NH_3 -Moleküle kommt ausschließlich den Li^+ -Ionen zu Gute. Als Akzeptoren in einem Wasserstoffbrückenbindungssystem stehen diese Moleküle deshalb nicht mehr zur Verfügung. Da die komplexen $[Li(NH_3)_4]^+$ -Kationen zudem eigenständige, hochregelmäßige Baugruppen darstellen, können dessen Packungen mit Anionen sehr raumerfüllend sein, so daß nur wenig Platz für zusätzliche freie NH_3 -Moleküle zur Verfügung bleibt. Eine besonders hohe Packungsdichte ist in $[Li(NH_3)_4]_3[AsSe_4]$ verwirklicht, welches folgerichtig keine Lücken für weitere Solvensmoleküle aufweist.

Der dritte, die Struktur mit bestimmende Einfluß der Ammoniakmoleküle besteht in der Donorfunktion in Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chalkogenatomen der Anionen (s. Kap. 3.3.1, 3.3.3, 3.3.4, 4.3.1 und 4.3.2).

Die vierte Funktion, die Ammoniakmoleküle in den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen erfüllen, besteht lediglich in der Besetzung von Packungslücken während des

Kristallwachstums. Solch ein Charakter kann den Ammoniakmolekülen in $(\text{PPh}_4)_3[\text{As}_3\text{S}_6]\cdot 4\text{NH}_3$ zugeschrieben werden (Kap. 4.2.1). Obwohl die Güte der Daten genauere Angaben über mögliche Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{As}_{12}\text{Se}_4]\cdot 12\text{NH}_3$ nicht zulassen, deutet sich doch an, daß diese dort nicht oder nur in untergeordnetem Maße vorliegen (Kap. 5.3). Der Raum, der den Solvensammoniakmolekülen in dieser Struktur zur Verfügung steht, ist anscheinend zu groß als daß sie auf bestimmten Plätzen "einrasten" müßten. Trotz des hohen Ammoniakgehalts sind dort also die räumlichen Voraussetzungen nicht gegeben, um stabile attraktive Wechselwirkungen dieser Art auszubilden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Strukturbildung der hier vorgestellten Verbindungen in hohem Maße unverstanden ist. Obwohl aufgrund des vorliegenden Materials einige Trends diesbezüglich sichtbar werden, ist man noch auf rein spekulative Ansätze zur Deutung der strukturellen Befunde angewiesen. Dies betrifft auch und in besonderem Maße Erklärungsversuche zum Ablauf der Reaktionen, die zu den jeweiligen Verbindungen geführt haben.

Dennoch wird bei der Durchsicht dieser Arbeit wohl deutlich, daß eine Beschäftigung mit präparativen Umsetzungen in flüssigem Ammoniak eine lohnende Herausforderung darstellt. So sind z.B. neuartige Spezies einkristallin abgefangen worden, die auf anderem Wege bisher nicht entdeckt worden sind (siehe die Bildung des Selenoplumbats mit Elektronensextett am Blei, Kap. 6.3, oder die Bildung käfigstrukturierter Selenoarsenate, Kap. 5.2 und 5.3).

In allen Verbindungen modifizieren NH_3 -Moleküle oft auf interessante Weise das Netzwerk aus Kationen und Anionen. Zusätzliche Wechselwirkungen wie Ionen-Dipol-Kontakte und Wasserstoffbrückenbindungen besitzen mitunter einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Stabilität und damit auf die Struktur des sich bildenden Festkörpers.

8 Ausblick

Zukünftige Untersuchungen könnten an die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wie folgt anknüpfen:

Die im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Versuche besaßen den Charakter einer Orientierung über die präparativen Möglichkeiten hinsichtlich reduktiver Prozesse in flüssigem Ammoniak. Mit einer Ausnahme wurden sie deshalb nicht in Form systematischer Reihenversuche durchgeführt (zur Reproduktion des in Kap. 5.2 beschriebenen $[\text{As}_{22}\text{Se}_4]^{8-}$ -Anions wurden ca. 15 erfolglose Experimente durchgeführt, in denen die Stöchiometrie der eingesetzten Edukte variiert wurde). Daß eine systematische Variation bestimmter Reaktionsparameter lohnt, zeigt ein erst kürzlich erzielt Resultat: Die Verbindung $\text{Na}_2\text{As}_4 \cdot 12\text{NH}_3$ wurde als Ergebnis der Reduktion von Arsen mit Natrium in flüssigem Ammoniak einkristallin gebildet ^[82]. Der gleiche Versuch führte in der dieser Dissertation vorausgegangenen Diplomarbeit zu einem nicht untersuchbaren amorphen Produkt. Eine Änderung der Parameter Stöchiometrie und Konzentration wirkte sich also in solch günstiger Weise auf das Reaktionsgeschehen aus, daß die oben genannte Verbindung in großen Ausbeuten einkristallin erhalten werden konnte. Dieses Beispiel zeigt, wie stark das Ergebnis solcher Reaktionen von den jeweiligen Bedingungen abhängt. Durch systematische Abänderung dieser können Verbindungen entstehen, bzw. deren Synthese optimiert werden, die bei einmaliger Durchführung des Versuchs womöglich gar nicht beobachtet wurden.

Wie in der Zusammenfassung bereits bemerkt, existieren allenfalls vage Vorstellungen über die Einflüsse, die bei der Bildung von durch Ammoniak aufgeweitete Festkörperverbindungen wirksam sind. Genauere Kenntnisse über die Prozesse, die in den primär erzeugten reduktiven Lösungen ablaufen, würde zum einen allgemein den Kenntnisstand über den Mechanismus dieser Reaktionen erweitern, zum anderen ergäbe sich dadurch die Möglichkeit, gezielter bestimmte Verbindungen zu synthetisieren.

Eine aussagekräftige Sonde zur in situ Identifizierung der in den Lösungen befindlichen Spezies würde die NMR-Spektroskopie darstellen. Für die in dieser Arbeit untersuchten Arsenverbindungen kommt diese aufgrund des Quadrupolmoments des ^{75}As -Kerns nicht in Frage. Da die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen jedoch nicht auf dieses Element und seine Kombination mit anderen beschränkt sind, könnte diese Sonde in Bezug auf andere Kerne wertvolle Aufschlüsse liefern.

Desweiteren wären schwingungsspektroskopische Methoden (IR, Raman) womöglich geeignet, einen Aufschluß über die Verteilung verschiedener Anionen in einem Lösungsgleichgewicht zu liefern. Die Auswertung solcher Spektren ist jedoch äußerst mühsam, zumal Fingerprintspektren von in Frage kommenden Spezies in Ammoniak bis jetzt nicht vorliegen.

Der Einfluß verschiedener Kationen auf ein etwaig vorliegendes Gleichgewicht zwischen unterschiedlichen anionischen Einheiten läßt sich systematischer studieren, als es in dieser Arbeit durchgeführt wurde. Z.B. stünden mit Ammonium- und Phosphoniumsalzen

Substanzen zur Verfügung, deren Kationengrößen variabel sind. In Reihenversuchen könnte so sukzessive die Abmessung des jeweiligen Ammonium- oder Phosphoniumions erhöht werden. Dadurch ließen sich, bei ebenfalls kontrollierter Abänderung solcher Reaktionsparameter wie Stöchiometrie und Konzentration, die Vorgänge in den primär erzeugten reduktiven Lösungen zwar immer noch lediglich indirekt, aber systematischer untersuchen. Diese Arbeiten hätten natürlich auch einen präparativen Nutzen: Durch Einsatz verschiedener Kationen könnten Spezies im Festkörper abgefangen werden, die bisher noch nicht beobachtet wurden. Daß diese Vorgehensweise nicht ohne Erfolgsaussichten ist, zeigt zum Beispiel das Abfangen von $[\text{As}_{12}\text{Se}_4]^{4-}$ mit Co(II)-Ionen (Kap. 5.3 dieser Arbeit). Dieses Ergebnis aufgreifend, muß bemerkt werden, daß im Verlauf dieser Arbeit auch andere Übergangsmetallverbindungen für solche Umsetzungen verwendet wurden. In keinem Fall bildeten sich vermeßbare Einkristalle. Dennoch zeigt die Bemerkung im ersten Abschnitt dieses Kapitels, daß ein systematischeres Arbeiten lohnt und auch hier zu einem Erfolg führen könnte.

Eine weitere Herausforderung stellt die Modifizierung von ammoniakhaltigen Festkörpern dar. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Phasen waren aufgrund des hohen Dampfdrucks des Solvatammoniaks thermolabil im Sinne einer Zerstörung der kristallinen Ordnung bei höheren Temperaturen. Es ist jedoch anzunehmen, daß die vorliegenden Anionen im Verlauf der Amorphisierung des Festkörpers unversehrt geblieben sind. Die Aufgabe bestünde nun darin, die Komponenten zu mobilisieren und sie in einen neuen kristallinen Verband zu überführen. Mehrere Wege, dieses zu erreichen sind denkbar:

Der nach Abzug des Ammoniaks hinterbleibende Rückstand könnte z.B. thermisch behandelt werden. Außer eines einfachen Temperns, welches zur Kristallisation womöglich solch hohe Temperaturen erfordern würde, daß vorher die Zersetzung bestimmter Spezies einträte, kämen Methoden in Frage, die bei niedrigeren Temperaturen zur Bildung kristalliner Produkte führen können. Dabei könnten solche festkörperchemische Techniken wie Transportreaktionen oder Kristallisation aus Salzschnmelzen zur Anwendung kommen. Beide Methoden besitzen neben der niedrigen Temperatur den Vorteil, daß der Phasenübergang aus einem anderen Aggregatzustand erfolgt (Gas \rightarrow Festkörper, Schmelze \rightarrow Festkörper). Dies wirkt sich meist in günstiger Weise auf das Wachstum von Einkristallen aus.

Es kann zudem versucht werden, ob sich die ammoniakfreie Verbindung zumindest teilweise und ohne Zersetzung in irgend einem anderen Lösungsmittel löst. In Frage kämen höher siedende Amine, Alkohole oder gar einfach Wasser und Mischungen aus diesen. Eine so durchgeführte Umkristallisation würde einen ammoniakfreien kristallinen Festkörper erzeugen.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die hier gemachten Überlegungen selbstverständlich nicht nur die in dieser Arbeit vorgestellten Stoffklasse betreffen, sondern allgemein für das Gebiet präparativer Umsetzungen in flüssigem Ammoniak und deren Ergebnisse gelten.

Daß die Methode in hohem Maße geeignet ist, neue Materialien zu erzeugen, zeigen zahlreiche jüngere Ergebnisse, die mit der Kombination anderer Elemente erhalten worden sind ^[21, 24, 37, 82].

9 Anhang

9.1 Literaturverzeichnis

- [1] N. Korber, M. Jansen, Chem. Ber., 125 (1992) 1383
- [2] M. Grothe, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1997
- [3] A. F. Wells, Structural inorganic chemistry, 5th edition, Clarendon Press Oxford, 1984
- [4] T. Kottke, D. Stalke, J. Appl. Cryst., 26 (1993) 615
- [5] J. Daniels, Dissertation, Universität Bonn, 1998
- [6] F. Richter, Dissertation, Universität Regensburg, 2000
- [7] G. M. Sheldrick, Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, 1997
- [8] N. Walker, D. Stuart, Acta Cryst., A39 (1983) 158
- [9] A., L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, 2001
- [10] K. Brandenburg, DIAMOND Vers. 2.1e, Crystal Impact, 2001-11-29
- [11] L. Hackspill, Helv. Chim. Acta, 11 (1922) 1008
- [12] W. Bues, M. Somer, W. Brockner, Z. Anorg. Allg. Chem., 499 (1983) 7
- [13] Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie, 16. Aufl., F. Enke Verlag Stuttgart 1978
- [14] C. F. v. Schlippe, Journal für Chemie und Physik, 33 (1821) 320
- [15] G. Brauer, Handbuch d. Präparativen Chemie, 3. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart, 1975
- [16] M. Palazzi, S. Jaulmes, P. Laruelle, Acta Cryst., B30 (1974) 2378
- [17] G. Dittmar, H. Schäfer, Z. Naturforsch., 33b (1978) 678
- [18] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta Cryst., B25 (1969) 925
- [19] K. Pfisterer, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1999
- [20] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, A. Maulitz, M. Antipin, P. R. Mallinson, J. Phys. Chem., B 101 (1997) 5794
- [21] K. Pfisterer, unveröffentlichte Ergebnisse
- [22] R. G. Pearson, Chemical Hardness, 1st edition, Wiley VCH Weinheim, 1997
- [23] V. G. Young, W. S. Glaesinger, J. Am Chem Soc., 111 (1989) 9260
- [24] N. Korber, A. Fleischmann, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 4 (2001) 383
- [25] N. Korber, F. Richter, J. Chem Soc., Chem. Commun., 1996 2023

-
- [26] N. Korber, F. Richter, *Angew. Chem.*, 109 (1997) 1575
- [27] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, VCH Weinheim, 1962
- [28] H. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 425 (1976) 67
- [29] H. Graf, H. Schäfer, A. Weiß, *Z. Naturforsch.*, 20b (1965) 811
- [30] M. Wachhold, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, 51b (1996) 32
- [31] B. Eisenmann, R. Zagler, *Z. Naturforsch.*, 44b (1989) 249
- [32] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 40 (1934) 588
- [33] M. Wachhold, M. G. Kanatzidis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626 (2000) 1901
- [34] B. Krebs, H. U. Hürter, J. Enax, R. Fröhlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 581 (1990) 141
- [35] R. Hoppe, H. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 430 (1977) 199
- [36] N. Korber, F. Richter, *Helv. Chim. Acta*, 84 (2001) 2368
- [37] N. Korber, J. Aschenbrenner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 8 (2001) 1165
- [38] D. J. E. Mullen, W. Nowacki, *Zeitschr. f. Krist.*, 136 (1972) 48
- [39] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 431 (1977) 5
- [40] G. W. Drake, J. W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.*, 137 (1994) 131
- [41] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.*, 176 (1998) 211
- [42] V. Vater, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, 52b (1997) 1119
- [43] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch.*, 40b (1985), 19
- [44] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch.*, 40b (1985), 571
- [45] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch.*, 40b (1985), 1020
- [46] B. Eisenmann, R. Zagler, *Z. Naturforsch.*, 42b (1987) 1079
- [47] C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 780
- [48] Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., deGruyter, 1995
- [49] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 1623
- [50] H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 243
- [51] W. Schmettow, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 895
- [52] R. C. Haushalter, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 1027
- [53] A. Pfitzner, S. Reiser, T. Niges, *Angew. Chem.*, 112 (2000) 4328
- [54] D. M. Smith, C. W. Park, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 6682

- [55] C. Belin, V. Angilella, H. Mercier, *Acta Cryst.*, C47 (1991) 61
- [56] R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 196
- [57] C. Belin, H. Mercier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 190
- [58] V. Angilella, H. Mercier, C. Belin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 1654
- [59] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 621 (1995) 258
- [60] M. Baudler, R. Heumüller, D. Düster, J. Germeshausen, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 518 (1984) 7
- [61] H. G. von Schnering, W. Wichelhaus, *Naturwissenschaften*, 39. Jg. 2 (1972) 78
- [62] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch.*, 40b (1985) 1130
- [63] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 1784
- [64] M. Baudler, H. Jachow, B. Lieser, K. F. Tebbe, M. Feher, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1245
- [65] M. Björgvinsson, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 741
- [66] M. Björgvinsson, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2231
- [67] C. D. W. Jones, F. J. DiSalvo, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 821
- [68] R. M. Herath Banda, J. Cusick, M. L. Scudder, D. C. Craig, I. G. Dance, *Polyhedron*, 8 (1989) 1995
- [69] R. Brandes, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 620 (1994) 1549
- [70] H. Stoll, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 549 (1987) 103
- [71] P. A. W. Dean, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4232
- [72] J. Huheey, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 2. Aufl., deGruyter, Berlin, 1995
- [73] L. A. Bengtsson, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 2666
- [74] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 597
- [75] B. Krebs (Hrsg.), *unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente*, DFG-Forschungsbericht, VCH Weinheim, 1992
- [76] A. Fleischmann, unveröffentlichte Ergebnisse
- [77] V. Müller, G. Frenzen, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Naturforsch.*, 47b (1992) 205
- [78] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 317
- [79] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner-Verlag, 1990
- [80] J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 925
- [81] P. A. W. Dean, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3594
- [82] M. Reil, zur Veröffentlichung eingereicht

9.2 Tabellen

9.2.1 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $\text{K}_3[\text{AsS}_4]\cdot 7\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
As(1)	3333	6667	8699(1)	13(1)
S(1)	3333	6667	6653(1)	18(1)
S(3)	2988(1)	8574(1)	9404(1)	20(1)
K(1)	-612(1)	3819(1)	6656(1)	24(1)
N(1)	-2851(4)	1503(4)	8594(3)	28(1)
N(2)	1262(4)	2319(4)	6563(5)	42(1)
N(3)	0	10000	9020(9)	75(2)

Tab. 9.2.1a: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{K}_3[\text{AsS}_4]\cdot 7\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As(1)	13(1)	13(1)	13(1)	0	0	7(1)
S(1)	20(1)	20(1)	14(1)	0	0	10(1)
S(3)	22(1)	19(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	12(1)
K(1)	22(1)	26(1)	24(1)	-1(1)	-5(1)	11(1)
N(1)	27(1)	27(2)	28(2)	-2(2)	-1(2)	12(1)
N(2)	29(2)	26(2)	71(3)	-1(2)	-2(2)	14(2)
N(3)	69(2)	69(2)	87(7)	0	0	34(1)

Tab. 9.2.1b: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{K}_3[\text{AsS}_4]\cdot 7\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-2030(60)	1730(50)	8870(60)	80(17)
H(1B)	-3340(80)	1740(70)	9110(80)	120(20)
H(1C)	-3400(60)	640(60)	8630(70)	84(18)
H(1A)	1190(80)	1660(80)	7040(60)	90(20)
H(1B)	1580(90)	1860(90)	5910(80)	110(30)
H(1C)	1880(70)	3050(70)	6450(80)	120(30)

Tab. 9.2.1c: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{K}_3[\text{AsS}_4]\cdot 7\text{NH}_3$

9.2.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AsSe}_4]$

	x	y	z	U(eq)
As(1)	0	0	0	13(1)
Se(1)	1279(1)	1279(1)	-1279(1)	17(1)
Li(1)	0	0	-5000	38(2)
N(1)	1128(3)	-1128(3)	-3809(3)	28(1)

Tab. 9.2.2a: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AsSe}_4]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As(1)	13(1)	13(1)	13(1)	0	0	0
Se(1)	17(1)	17(1)	17(1)	2(1)	2(1)	-2(1)
Li(1)	41(3)	41(3)	33(6)	0	0	0
N(1)	31(1)	31(1)	23(2)	-1(1)	1(1)	8(1)

Tab. 9.2.2b: anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AsSe}_4]$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1090(50)	-1780(40)	-3870(50)	180(30)
H(1B)	990(40)	-990(40)	-3190(40)	100(30)

Tab. 9.2.2c: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AsSe}_4]$

9.2.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3]\cdot\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
As(1)	8266(1)	4739(1)	1907(1)	16(1)
Se(1)	7843(1)	6188(1)	868(1)	17(1)
Se(2)	6261(1)	3798(1)	1822(1)	19(1)
Se(3)	8623(1)	5853(1)	3101(1)	20(1)
N(1)	11364(3)	3759(3)	2825(2)	23(1)
N(2)	5766(3)	7159(3)	2065(2)	25(1)
N(3)	7116(3)	3559(3)	4022(2)	28(1)
N(4)	4094(3)	5307(3)	3008(2)	29(1)
N(5)	11390(3)	6451(3)	1982(2)	29(1)
N(6)	9728(3)	8753(3)	344(2)	25(1)
N(7)	11867(3)	6429(3)	4067(2)	27(1)
N(8)	2744(3)	3820(3)	1325(2)	26(1)
N(9)	9342(3)	3629(3)	166(2)	32(1)
N(10)	5912(3)	3942(3)	-344(2)	26(1)
N(11)	4078(7)	3839(5)	4797(4)	90(2)
Li(1)	11372(5)	6952(5)	5099(3)	22(1)
Li(2)	12391(5)	4878(5)	2250(3)	25(1)
Li(3)	4373(5)	4111(5)	-1206(3)	23(1)

Tab. 9.2.3a: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3]\cdot\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As(1)	14(1)	16(1)	18(1)	1(1)	3(1)	1(1)
Se(1)	19(1)	17(1)	16(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
Se(2)	18(1)	18(1)	21(1)	2(1)	4(1)	-2(1)
Se(3)	22(1)	20(1)	16(1)	1(1)	0(1)	0(1)
N(1)	23(2)	23(1)	23(2)	1(1)	8(1)	2(1)
N(2)	21(2)	27(2)	28(2)	-4(1)	7(2)	3(1)
N(3)	25(2)	36(2)	22(2)	4(1)	4(1)	-2(1)
N(4)	27(2)	26(2)	35(2)	-2(1)	12(2)	-2(1)
N(5)	33(2)	23(2)	31(2)	5(1)	4(2)	0(1)
N(6)	28(2)	20(1)	30(2)	0(1)	12(2)	1(1)
N(7)	28(2)	27(2)	26(2)	-2(1)	9(2)	-2(1)
N(8)	28(2)	29(2)	22(2)	4(1)	5(1)	2(1)
N(9)	33(2)	23(2)	43(2)	-4(1)	17(2)	-1(1)
N(10)	24(2)	28(2)	26(2)	-5(1)	4(1)	2(1)
N(11)	134(6)	72(4)	65(3)	-8(3)	21(4)	-56(4)
Li(1)	23(3)	24(3)	20(2)	2(2)	6(2)	-1(2)
Li(2)	26(3)	26(3)	25(3)	2(2)	8(2)	-4(2)
Li(3)	19(3)	26(3)	23(3)	0(2)	4(2)	7(2)

Tab. 9.2.3b: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Li}(\text{NH}_3)_2[\text{AsSe}_3]]\cdot\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	11590(40)	3450(40)	3300(30)	46(12)
H(1B)	10700(40)	4210(30)	2990(20)	25(9)
H(1C)	11110(60)	3240(50)	2530(40)	80(20)
H(2A)	6170(30)	7800(30)	1874(19)	19(8)
H(2B)	6430(40)	6770(40)	2470(20)	38(11)
H(2C)	5390(40)	7350(40)	2230(30)	30(15)
H(3A)	6520(40)	3810(30)	4210(20)	32(11)
H(3B)	7370(50)	4120(50)	3900(30)	50(16)
H(3C)	6880(60)	3310(60)	3590(40)	100(20)
H(4A)	4150(30)	6080(40)	3030(20)	24(9)
H(4B)	4720(40)	5140(30)	2860(20)	21(9)
H(4C)	4120(30)	4980(30)	3430(20)	24(10)
H(5A)	10650(50)	6370(50)	2140(30)	66(16)
H(5B)	11690(40)	7070(40)	2170(30)	50(14)
H(5C)	11260(60)	6640(50)	1530(40)	90(20)
H(6A)	9160(40)	9020(40)	-50(30)	35(11)
H(6B)	9310(40)	8180(40)	530(20)	33(10)
H(6C)	9820(40)	9290(40)	710(30)	38(11)
H(7A)	12230(30)	7050(30)	3890(20)	22(9)
H(7B)	11140(40)	6340(30)	3710(20)	24(9)
H(7C)	12260(40)	5840(40)	4030(30)	44(13)
H(8A)	2490(40)	3940(30)	810(30)	36(11)
H(8B)	2430(30)	3060(30)	1399(19)	19(8)
H(8C)	3420(60)	3770(50)	1330(40)	80(20)
H(9A)	9910(50)	3860(40)	-140(30)	59(14)
H(9B)	9750(50)	3480(50)	650(30)	74(18)
H(9C)	8860(40)	4260(40)	190(30)	54(14)
H(10A)	6370(40)	4660(30)	-190(20)	28(9)
H(10B)	5840(40)	3730(40)	50(30)	49(15)
H(10C)	6440(40)	3550(40)	-480(30)	46(13)
H(11A)	3540(70)	3150(70)	4710(40)	130(30)
H(11B)	3720(30)	3910(30)	5180(20)	12(9)
H(11C)	4650(40)	3510(40)	5220(30)	43(13)

Tab. 9.2.3c: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{AsSe}_3] \cdot \text{NH}_3$

9.2.4 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $\text{Na}_3[\text{AsS}_3]\cdot 6\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
As(1)	554(1)	2500	2768(1)	13(1)
S(2)	-1879(1)	872(1)	2634(1)	16(1)
S(3)	1760(1)	2500	4737(1)	15(1)
Na(1)	0	0	5000	19(1)
Na(2)	-3393(1)	2500	4615(1)	17(1)
Na(3)	5275(1)	2500	1055(1)	22(1)
N(1)	-3235(2)	809(1)	6294(1)	21(1)
N(2)	3083(3)	2500	7761(2)	27(1)
N(3)	2801(2)	675(1)	449(1)	23(1)
N(4)	7840(3)	2500	-601(2)	29(1)

Tab. 9.2.4a: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Na}_3[\text{AsS}_3]\cdot 6\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As(1)	14(1)	13(1)	12(1)	0	3(1)	0
S(2)	19(1)	13(1)	15(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
S(3)	14(1)	16(1)	14(1)	0	-1(1)	0
Na(1)	22(1)	17(1)	18(1)	3(1)	1(1)	2(1)
Na(2)	15(1)	17(1)	19(1)	0	3(1)	0
Na(3)	24(1)	22(1)	19(1)	0	-4(1)	0
N(1)	19(1)	20(1)	25(1)	2(1)	4(1)	2(1)
N(2)	27(1)	32(1)	21(1)	0	2(1)	0
N(3)	21(1)	25(1)	24(1)	-7(1)	3(1)	1(1)
N(4)	30(1)	24(1)	33(1)	0	4(1)	0

Tab. 9.2.4b: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Na}_3[\text{AsS}_3]\cdot 6\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-4140(40)	1340(20)	6653(19)	55(6)
H(1B)	-2170(30)	600(20)	6831(17)	41(5)
H(1C)	-4000(30)	170(20)	6192(17)	45(6)
H(2A)	2470(50)	1880(30)	7600(30)	116(13)
H(2B)	2870(70)	2500	8500(40)	86(13)
H(3A)	1560(30)	761(17)	869(16)	35(5)
H(3B)	2480(30)	283(19)	-208(17)	33(4)
H(3C)	3670(30)	223(18)	903(15)	31(4)
H(4A)	8630(40)	1920(20)	-660(20)	70(8)
H(4B)	6850(70)	2500	-1230(40)	84(12)

Tab. 9.2.4c: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) von $\text{Na}_3[\text{AsS}_3]\cdot 6\text{NH}_3$

9.2.5 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $\text{Rb}_3[\text{AsS}_3]\cdot 4\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	371(1)	1534(1)	5807(1)	21(1)
Rb(2)	4262(1)	3520(1)	7020(1)	26(1)
Rb(3)	-2334(1)	1638(1)	8405(1)	22(1)
As(1)	-851(1)	858(1)	2509(1)	14(1)
S(1)	-2505(1)	755(1)	3763(1)	18(1)
S(2)	-2287(1)	3344(1)	6117(1)	20(1)
S(3)	918(1)	2077(1)	3176(1)	18(1)
N(1)	-3166(4)	258(2)	6449(2)	26(1)
N(2)	3924(4)	1834(2)	5405(2)	30(1)
N(3)	1756(4)	4248(3)	5247(2)	32(1)
N(4)	-5881(3)	1194(2)	8267(2)	31(1)

Tab. 9.2.5a: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Rb}[\text{AsS}_3]\cdot 4\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	24(1)	19(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	3(1)
Rb(2)	18(1)	32(1)	27(1)	-3(1)	3(1)	-3(1)
Rb(3)	21(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	-4(1)
As(1)	14(1)	14(1)	15(1)	0(1)	2(1)	0(1)
S(1)	19(1)	19(1)	16(1)	3(1)	4(1)	-2(1)
S(2)	18(1)	28(1)	15(1)	-3(1)	2(1)	3(1)
S(3)	15(1)	20(1)	18(1)	0(1)	1(1)	0(1)
N(1)	30(2)	25(1)	23(1)	3(1)	3(1)	4(1)
N(2)	24(2)	31(2)	33(2)	-1(1)	-3(1)	0(1)
N(3)	34(2)	34(2)	31(1)	11(1)	14(1)	11(1)
N(4)	24(2)	40(2)	30(2)	-2(1)	9(1)	1(1)

Tab. 9.2.5b: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Rb}_3[\text{AsS}_3]\cdot 4\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-2610(40)	-350(30)	6430(30)	41(10)
H(1B)	-4210(50)	30(30)	6290(30)	57(12)
H(1C)	-2980(50)	560(30)	5910(30)	60(13)
H(2A)	4880(50)	1970(30)	5340(30)	44(11)
H(2B)	3720(50)	1140(30)	5590(30)	54(12)
H(2C)	3300(50)	1910(30)	4750(30)	47(11)
H(3A)	1710(40)	4820(30)	4930(30)	40(10)
H(3B)	890(50)	4280(30)	5540(30)	39(10)
H(3C)	1620(50)	3690(30)	4800(30)	59(13)
H(4A)	-6160(50)	770(30)	7720(40)	64(13)
H(4B)	-6770(50)	1640(30)	8230(30)	62(13)
H(4C)	-5880(40)	860(30)	8830(30)	37(10)

Tab. 9.2.5c: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Rb}_3[\text{AsS}_3]\cdot 4\text{NH}_3$

9.2.6 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $\text{Rb}_7[\text{AsSe}_3]_2\text{OH}\cdot 14\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
Se(1)	3399(1)	4895(1)	1556(1)	19(1)
As(1)	3626(1)	6374(1)	1374(1)	17(1)
Rb(1)	5000	5000	0	22(1)
Rb(2)	4960(1)	4998(1)	3205(1)	21(1)
N(1)	3560(2)	3560(2)	3560(2)	26(1)
N(2)	6332(2)	6395(2)	3547(2)	27(1)
N(3)	5181(2)	3436(2)	2004(2)	29(1)
O(1)	5000	5000	5000	7(1)

Tab. 9.2.6a: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Rb}_7[\text{AsSe}_3]_2\text{OH}\cdot 14\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Se(1)	20(1)	19(1)	19(1)	3(1)	-2(1)	-4(1)
As(1)	17(1)	17(1)	17(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
Rb(1)	22(1)	22(1)	22(1)	-3(1)	3(1)	3(1)
Rb(2)	23(1)	20(1)	19(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
N(1)	26(1)	26(1)	26(1)	1(1)	1(1)	1(1)
N(2)	24(2)	33(2)	23(2)	-1(1)	-3(1)	-2(1)
N(3)	28(2)	30(2)	29(2)	1(1)	1(1)	6(1)
O(1)	7(1)	7(1)	7(1)	0(1)	0(1)	0(1)

Tab. 9.2.6b: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Rb}_7[\text{AsSe}_3]_2\text{OH}\cdot 14\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3400(40)	3880(30)	3130(30)	64(16)
H(2A)	6770(30)	6180(30)	3360(30)	59(15)
H(2B)	6000(30)	6540(30)	3120(30)	42(12)
H(2C)	6460(30)	6870(40)	3860(40)	74(17)
H(3A)	5100(30)	2910(30)	2320(30)	70(16)
H(3B)	4740(30)	3600(30)	1840(20)	26(10)
H(3C)	5520(40)	3390(30)	1580(30)	71(17)

Tab. 9.2.6c: Wassestoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Rb}_7[\text{AsSe}_3]_2\text{OH}\cdot 14\text{NH}_3$

9.2.7 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $(\text{PPh}_4)_3[\text{As}_3\text{S}_6]\cdot 4\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
As(1)	4372(1)	1559(1)	1466(1)	29(1)
As(2)	7091(1)	1529(1)	2303(1)	29(1)
As(3)	5634(1)	831(1)	2703(1)	32(1)
S(1)	7083(2)	915(1)	2247(1)	33(1)
S(2)	5579(2)	265(1)	2749(1)	39(1)
S(3)	5757(1)	1634(1)	907(1)	31(1)
S(4)	8571(2)	1638(1)	2056(1)	39(1)
S(5)	2991(2)	1753(1)	334(1)	35(1)
S(6)	4181(2)	951(1)	1348(1)	35(1)
P(1)	12601(1)	2827(1)	2232(1)	25(1)
C(111)	12212(5)	2414(2)	2606(4)	24(1)
C(112)	12669(6)	2099(2)	2436(4)	28(1)
C(113)	12316(7)	1777(2)	2670(5)	39(2)
C(114)	11526(6)	1770(2)	3057(4)	38(2)
C(115)	11068(6)	2079(2)	3224(5)	39(2)
C(116)	11419(6)	2403(2)	3011(4)	32(2)
C(121)	14009(5)	2800(2)	2375(4)	26(1)
C(122)	14815(6)	2919(2)	3171(5)	32(2)
C(123)	15897(7)	2860(2)	3287(6)	46(2)
C(124)	16171(7)	2672(2)	2642(6)	50(2)
C(125)	15371(7)	2551(2)	1849(6)	45(2)
C(126)	14288(6)	2612(2)	1704(5)	36(2)
C(131)	11817(6)	2899(2)	1028(4)	30(1)
C(132)	10851(6)	2729(2)	613(4)	37(2)
C(133)	10196(8)	2809(2)	-307(5)	48(2)
C(135)	11535(8)	3224(3)	-374(5)	55(2)
C(134)	10564(8)	3051(2)	-783(5)	51(2)
C(136)	12174(7)	3155(2)	540(5)	47(2)
C(141)	12300(6)	3177(2)	2897(4)	29(1)
C(142)	12688(6)	3153(2)	3869(4)	33(2)
C(143)	12406(6)	3411(2)	4395(5)	37(2)
C(144)	11740(6)	3689(2)	3947(5)	41(2)
C(145)	11376(7)	3717(2)	2994(6)	43(2)
C(146)	11652(6)	3464(2)	2464(5)	34(2)
P(2)	12430(2)	1276(1)	6023(1)	26(1)
C(211)	13168(5)	1095(2)	7143(4)	26(1)
C(212)	13647(6)	762(2)	7226(4)	32(2)
C(213)	14190(6)	617(2)	8102(5)	35(2)
C(214)	14264(6)	812(2)	8890(4)	30(1)
C(215)	13789(6)	1143(2)	8812(4)	29(1)
C(216)	13238(6)	1287(2)	7951(4)	30(1)
C(221)	12901(6)	1083(2)	5166(4)	31(2)
C(222)	12548(6)	743(2)	4819(5)	39(2)
C(223)	12886(7)	599(2)	4146(5)	47(2)
C(224)	13587(7)	781(2)	3833(5)	44(2)
C(225)	13949(7)	1111(2)	4178(6)	46(2)
C(226)	13611(6)	1272(2)	4842(5)	36(2)
C(231)	12599(5)	1746(2)	6046(4)	27(1)
C(232)	11740(6)	1963(2)	5531(4)	33(2)
C(233)	11876(7)	2329(2)	5497(5)	38(2)
C(234)	12850(7)	2481(2)	6002(5)	40(2)
C(235)	13705(7)	2269(2)	6543(5)	45(2)

C(236)	13593(6)	1903(2)	6540(5)	37(2)
C(241)	11020(6)	1180(2)	5705(4)	29(1)
C(242)	10352(7)	1173(2)	4767(5)	39(2)
C(243)	9251(7)	1119(2)	4498(6)	46(2)
C(244)	8788(8)	1088(3)	5172(6)	58(2)
C(245)	9428(8)	1097(3)	6101(7)	73(3)
C(246)	10535(7)	1143(2)	6375(5)	49(2)
P(3)	1574(1)	-193(1)	1796(1)	22(1)
C(311)	1088(5)	251(2)	1829(4)	25(1)
C(312)	1424(6)	530(2)	1399(4)	33(2)
C(313)	1070(7)	872(2)	1458(5)	42(2)
C(314)	374(7)	939(2)	1928(6)	49(2)
C(315)	46(7)	664(2)	2355(6)	48(2)
C(316)	403(6)	318(2)	2321(5)	34(2)
C(321)	2232(5)	-224(2)	953(4)	22(1)
C(322)	1832(6)	-461(2)	206(4)	27(1)
C(323)	2351(6)	-489(2)	-426(4)	33(2)
C(324)	3233(6)	-276(2)	-354(4)	35(2)
C(325)	3634(6)	-41(2)	381(4)	33(2)
C(326)	3145(6)	-18(2)	1043(4)	29(1)
C(331)	2497(6)	-303(2)	2939(4)	26(1)
C(332)	3602(6)	-335(2)	3143(5)	39(2)
C(333)	4295(7)	-379(2)	4057(5)	48(2)
C(334)	3869(7)	-400(2)	4756(5)	44(2)
C(335)	2787(7)	-369(2)	4560(5)	45(2)
C(336)	2067(7)	-329(2)	3645(5)	44(2)
C(341)	469(6)	-501(2)	1496(4)	28(1)
C(342)	732(6)	-861(2)	1631(5)	33(2)
C(343)	-109(7)	-1114(2)	1338(5)	44(2)
C(344)	-1183(7)	-1007(2)	942(5)	41(2)
C(345)	-1423(6)	-653(2)	835(4)	36(2)
C(346)	-603(5)	-397(2)	1100(4)	30(1)
N(1)	9057(7)	2073(2)	4300(6)	63(2)
N(2)	8241(10)	-45(4)	2869(10)	103(4)
N(3)	4567(8)	2109(2)	-1041(5)	67(2)
N(4)	15180(7)	3199(2)	5444(5)	47(2)

Tab. 9.2.7a: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $(\text{PPh}_4)_3[\text{As}_3\text{S}_6] \cdot 4\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As(1)	29(1)	32(1)	25(1)	-6(1)	9(1)	2(1)
As(2)	29(1)	32(1)	25(1)	-3(1)	9(1)	-4(1)
As(3)	40(1)	31(1)	26(1)	-4(1)	13(1)	-4(1)
S(1)	31(1)	29(1)	39(1)	-2(1)	13(1)	0(1)
S(2)	48(1)	28(1)	35(1)	-1(1)	8(1)	-10(1)
S(3)	29(1)	36(1)	28(1)	4(1)	10(1)	5(1)
S(4)	30(1)	40(1)	47(1)	7(1)	15(1)	1(1)
S(5)	27(1)	39(1)	32(1)	-10(1)	4(1)	7(1)
S(6)	37(1)	34(1)	31(1)	-1(1)	8(1)	-9(1)
P(1)	29(1)	23(1)	22(1)	0(1)	9(1)	0(1)
C(111)	25(4)	30(3)	14(3)	0(2)	2(2)	-5(2)
C(112)	33(4)	25(3)	23(3)	1(2)	6(3)	-2(3)
C(113)	52(5)	31(4)	28(3)	1(3)	6(3)	1(3)

C(114)	42(5)	43(4)	25(3)	3(3)	7(3)	-16(3)
C(115)	35(5)	54(4)	30(3)	-5(3)	15(3)	-15(3)
C(116)	25(4)	42(4)	28(3)	-4(3)	8(3)	-3(3)
C(121)	26(4)	23(3)	30(3)	-3(2)	10(3)	-4(2)
C(122)	33(4)	28(3)	37(3)	-7(3)	15(3)	-7(3)
C(123)	31(5)	56(5)	47(4)	-8(4)	11(4)	-11(3)
C(124)	35(5)	52(5)	66(5)	-8(4)	23(4)	-3(3)
C(125)	39(5)	46(4)	62(5)	-18(4)	31(4)	-6(3)
C(126)	44(5)	36(4)	36(4)	-8(3)	24(3)	-10(3)
C(131)	37(4)	33(3)	21(3)	2(2)	11(3)	0(3)
C(132)	45(5)	36(4)	25(3)	-1(3)	5(3)	-2(3)
C(133)	62(6)	41(4)	30(4)	-4(3)	0(3)	0(4)
C(135)	65(7)	68(6)	34(4)	18(4)	21(4)	7(5)
C(134)	74(7)	56(5)	22(3)	7(3)	16(4)	24(4)
C(136)	48(6)	60(5)	34(4)	11(3)	15(4)	-4(4)
C(141)	30(4)	23(3)	33(3)	-4(2)	11(3)	-3(3)
C(142)	34(4)	35(4)	29(3)	-5(3)	10(3)	4(3)
C(143)	32(5)	42(4)	38(4)	-14(3)	13(3)	-2(3)
C(144)	30(5)	39(4)	54(4)	-21(3)	14(4)	-4(3)
C(145)	38(5)	26(4)	61(5)	-4(3)	13(4)	2(3)
C(146)	29(4)	31(3)	40(4)	0(3)	10(3)	-1(3)
P(2)	30(1)	25(1)	23(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(211)	29(4)	28(3)	21(3)	-2(2)	9(3)	0(2)
C(212)	39(5)	30(3)	28(3)	-6(3)	11(3)	-2(3)
C(213)	35(5)	28(3)	43(4)	3(3)	17(3)	6(3)
C(214)	30(4)	32(3)	26(3)	2(2)	9(3)	3(3)
C(215)	34(4)	29(3)	22(3)	-6(2)	7(3)	-4(3)
C(216)	37(4)	26(3)	29(3)	-2(2)	15(3)	6(3)
C(221)	33(4)	37(4)	24(3)	-3(3)	8(3)	5(3)
C(222)	38(5)	42(4)	35(4)	-11(3)	11(3)	-7(3)
C(223)	49(6)	48(4)	38(4)	-21(3)	8(4)	-1(4)
C(224)	48(5)	53(5)	27(3)	-6(3)	10(3)	14(4)
C(225)	54(6)	46(4)	49(4)	6(3)	31(4)	7(4)
C(226)	41(5)	34(4)	39(4)	3(3)	19(3)	5(3)
C(231)	30(4)	30(3)	22(3)	0(2)	11(3)	1(3)
C(232)	39(5)	30(3)	27(3)	-3(3)	8(3)	1(3)
C(233)	48(5)	31(4)	30(3)	1(3)	10(3)	7(3)
C(234)	57(6)	31(4)	33(3)	0(3)	19(4)	3(3)
C(235)	47(5)	39(4)	43(4)	-8(3)	10(4)	-16(3)
C(236)	39(5)	31(4)	38(4)	3(3)	11(3)	0(3)
C(241)	30(4)	27(3)	27(3)	1(2)	6(3)	1(3)
C(242)	43(5)	43(4)	31(3)	2(3)	12(3)	-8(3)
C(243)	35(5)	48(5)	46(4)	6(3)	1(4)	-7(3)
C(244)	30(5)	83(7)	58(5)	23(5)	11(4)	-6(4)
C(245)	31(6)	132(10)	55(5)	35(6)	14(4)	-6(5)
C(246)	39(6)	74(6)	31(4)	12(4)	10(3)	-3(4)
P(3)	27(1)	19(1)	20(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(311)	28(4)	22(3)	21(3)	-3(2)	4(3)	2(2)
C(312)	46(5)	20(3)	33(3)	-3(2)	13(3)	0(3)
C(313)	48(5)	27(4)	47(4)	-3(3)	11(4)	5(3)
C(314)	58(6)	18(3)	55(5)	-7(3)	-1(4)	6(3)
C(315)	38(5)	48(5)	51(4)	-25(4)	8(4)	10(3)
C(316)	34(4)	34(4)	34(3)	-11(3)	13(3)	-3(3)
C(321)	23(4)	22(3)	22(3)	-1(2)	8(2)	-1(2)
C(322)	33(4)	26(3)	21(3)	-1(2)	8(3)	-1(3)
C(323)	31(4)	43(4)	22(3)	-8(3)	7(3)	2(3)
C(324)	35(5)	50(4)	23(3)	2(3)	13(3)	4(3)
C(325)	28(4)	37(4)	33(3)	4(3)	11(3)	0(3)
C(326)	32(4)	28(3)	22(3)	0(2)	5(3)	1(3)
C(331)	33(4)	20(3)	23(3)	-1(2)	8(3)	-1(2)
C(332)	36(5)	54(4)	25(3)	5(3)	9(3)	0(3)

C(333)	30(5)	72(6)	36(4)	10(4)	5(3)	3(4)
C(334)	63(7)	37(4)	25(3)	1(3)	6(3)	-7(3)
C(335)	55(6)	57(5)	25(3)	6(3)	17(4)	8(4)
C(336)	42(5)	60(5)	29(3)	8(3)	14(3)	8(4)
C(341)	40(5)	25(3)	21(3)	-5(2)	14(3)	-3(3)
C(342)	36(5)	23(3)	42(4)	-2(3)	17(3)	-4(3)
C(343)	63(6)	27(4)	49(4)	-8(3)	28(4)	-10(3)
C(344)	51(6)	42(4)	34(4)	-11(3)	20(4)	-22(4)
C(345)	27(4)	50(4)	26(3)	-1(3)	3(3)	-15(3)
C(346)	22(4)	35(3)	30(3)	1(3)	6(3)	-2(3)
N(1)	53(6)	74(5)	62(5)	-11(4)	22(4)	-17(4)
N(2)	79(9)	117(10)	123(10)	2(7)	46(8)	-25(7)
N(3)	93(7)	47(4)	41(4)	3(3)	1(4)	-22(4)
N(4)	39(5)	47(4)	44(4)	-10(3)	3(3)	-2(3)

Tab. 9.2.7b: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $(\text{PPh}_4)_3[\text{As}_3\text{S}_6] \cdot 4\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(112)	13214	2104	2164	34
H(113)	12624	1562	2561	47
H(114)	11290	1549	3212	46
H(115)	10513	2070	3485	46
H(116)	11120	2617	3141	39
H(122)	14629	3041	3634	38
H(123)	16452	2952	3818	55
H(124)	16911	2624	2740	59
H(125)	15567	2426	1397	54
H(126)	13740	2527	1159	43
H(132)	10619	2555	947	44
H(133)	9513	2696	-588	58
H(135)	11771	3393	-720	66
H(134)	10141	3102	-1409	61
H(136)	12837	3278	828	57
H(142)	13144	2961	4169	40
H(143)	12666	3395	5051	44
H(144)	11533	3862	4300	50
H(145)	10931	3912	2699	52
H(146)	11401	3486	1809	40
H(212)	13605	633	6686	39
H(213)	14505	387	8159	42
H(214)	14645	717	9487	36
H(215)	13841	1272	9354	35
H(216)	12907	1513	7902	36
H(222)	12079	612	5048	46
H(223)	12630	372	3897	56
H(224)	13826	678	3375	52
H(225)	14441	1233	3957	56
H(226)	13855	1502	5069	44
H(232)	11055	1860	5200	39
H(233)	11294	2473	5124	45
H(234)	12942	2730	5983	48
H(235)	14368	2375	6916	54
H(236)	14195	1760	6876	44
H(242)	10669	1206	4307	47

H(243)	8817	1103	3861	56
H(244)	8025	1060	4996	69
H(245)	9100	1072	6556	87
H(246)	10966	1149	7015	59
H(312)	1895	486	1065	40
H(313)	1310	1061	1171	51
H(314)	122	1173	1958	59
H(315)	-434	711	2679	57
H(316)	182	132	2629	40
H(322)	1208	-600	138	33
H(323)	2101	-656	-917	39
H(324)	3566	-291	-809	42
H(325)	4242	104	430	39
H(326)	3431	137	1556	34
H(332)	3891	-326	2659	47
H(333)	5056	-395	4199	57
H(334)	4338	-436	5377	53
H(335)	2508	-375	5051	54
H(336)	1306	-319	3509	52
H(342)	1465	-934	1916	39
H(343)	61	-1359	1412	53
H(344)	-1747	-1178	747	49
H(345)	-2159	-580	576	43
H(346)	-781	-152	1008	36
H(1A)	9130(80)	2349(15)	4220(60)	75
H(1B)	8770(70)	1990(20)	3610(40)	75
H(1C)	8340(60)	2060(20)	4460(60)	75
H(2A)	7910(110)	-60(30)	3290(90)	124
H(2B)	8560(100)	170(20)	2990(100)	124
H(2C)	8800(80)	-200(30)	3080(100)	124
H(3A)	5230(60)	1980(30)	-830(50)	80
H(3B)	4230(60)	2020(30)	-620(50)	80
H(3C)	4170(60)	1980(30)	-1580(50)	80
H(4A)	14860(60)	3383(16)	5290(60)	50(30)
H(4B)	15810(40)	3230(20)	5580(50)	50(30)
H(4C)	15050(60)	3120(20)	5870(50)	70(40)

Tab. 9.2.7c: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $(\text{PPh}_4)_3[\text{As}_3\text{S}_6] \cdot 4\text{NH}_3$

9.2.8 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $\text{Cs}_3[\text{As}_3\text{S}_6]\cdot 3.5\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	1235(1)	-2662(1)	7482(1)	22(1)
Cs(2)	-5536(1)	1873(1)	4652(1)	21(1)
Cs(3)	307(1)	-3213(1)	5285(1)	19(1)
Cs(4)	-2744(1)	-1760(1)	6520(1)	20(1)
Cs(5)	146(1)	-99(1)	7330(1)	28(1)
Cs(6)	-7303(1)	1642(1)	6476(1)	23(1)
As(1)	-2225(1)	1119(1)	3600(1)	15(1)
As(2)	-755(1)	921(1)	5117(1)	16(1)
As(3)	877(1)	904(1)	3652(1)	18(1)
As(4)	2009(1)	-969(1)	3697(1)	16(1)
As(5)	572(1)	-1005(1)	5239(1)	15(1)
As(6)	-1102(1)	-734(1)	3855(1)	17(1)
S(1)	-3747(2)	1681(2)	3126(1)	18(1)
S(2)	2647(3)	1220(2)	3241(2)	26(1)
S(3)	-682(3)	1328(2)	6131(1)	22(1)
S(4)	-2238(2)	1663(2)	4640(1)	17(1)
S(5)	-517(2)	1662(2)	3115(1)	20(1)
S(6)	986(2)	1458(2)	4678(1)	23(1)
S(7)	3494(2)	-1495(2)	3144(1)	19(1)
S(8)	603(3)	-1546(2)	6197(1)	20(1)
S(9)	-2912(3)	-925(2)	3419(2)	27(1)
S(10)	-1203(2)	-1484(2)	4779(1)	19(1)
S(11)	2021(2)	-1665(2)	4650(1)	17(1)
S(12)	236(3)	-1389(2)	3172(1)	21(1)
N(1)	-4197(11)	1719(7)	6251(6)	37(3)
N(2)	898(10)	1845(6)	1305(6)	31(2)
N(3)	-3616(14)	-233(9)	5348(8)	58(4)
N(4)	-2935(13)	-25(7)	6945(7)	48(3)
N(5)	-6701(18)	322(10)	5347(10)	70(5)
N(6)	-6586(15)	-15(8)	6978(8)	59(4)
N(7)	-5230(16)	101(10)	4042(7)	74(5)

Tab. 9.2.8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Cs}_3[\text{As}_3\text{S}_6]\cdot 3.5\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(1)	29(1)	19(1)	18(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
Cs(2)	16(1)	26(1)	21(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
Cs(3)	16(1)	21(1)	21(1)	1(1)	2(1)	0(1)
Cs(4)	18(1)	25(1)	17(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
Cs(5)	28(1)	16(1)	41(1)	-1(1)	-3(1)	0(1)
Cs(6)	22(1)	24(1)	24(1)	2(1)	6(1)	2(1)
As(1)	14(1)	14(1)	17(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
As(2)	15(1)	18(1)	16(1)	0(1)	0(1)	3(1)
As(3)	13(1)	14(1)	26(1)	0(1)	5(1)	0(1)
As(4)	15(1)	14(1)	17(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
As(5)	14(1)	15(1)	16(1)	1(1)	0(1)	1(1)
As(6)	14(1)	15(1)	23(1)	2(1)	-4(1)	-2(1)
S(1)	13(1)	23(2)	17(1)	2(1)	0(1)	4(1)
S(2)	18(1)	25(2)	35(2)	-2(1)	13(1)	-5(1)
S(3)	24(1)	27(2)	16(1)	-2(1)	0(1)	2(1)
S(4)	14(1)	24(2)	14(1)	-3(1)	2(1)	5(1)
S(5)	20(1)	24(2)	17(1)	1(1)	1(1)	0(1)
S(6)	13(1)	32(2)	24(1)	3(1)	0(1)	-1(1)
S(7)	18(1)	22(2)	17(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
S(8)	21(1)	23(2)	17(1)	2(1)	1(1)	4(1)
S(9)	18(1)	30(2)	33(2)	5(1)	-9(1)	-5(1)
S(10)	12(1)	21(2)	23(1)	4(1)	-3(1)	0(1)
S(11)	14(1)	20(2)	17(1)	2(1)	3(1)	3(1)
S(12)	17(1)	28(2)	19(1)	1(1)	0(1)	0(1)
N(1)	36(6)	38(8)	35(6)	-1(5)	1(5)	9(5)
N(2)	30(6)	28(6)	35(6)	0(5)	0(4)	0(5)
N(3)	51(8)	56(10)	68(10)	-16(7)	15(7)	-6(7)
N(4)	51(8)	30(8)	63(8)	-9(6)	-12(6)	21(6)
N(5)	69(11)	56(11)	86(13)	-5(9)	-35(10)	7(8)
N(6)	67(10)	28(8)	82(11)	6(7)	3(8)	1(7)
N(7)	71(10)	120(16)	30(7)	-1(8)	-7(7)	9(10)

Tab. 9.2.8b: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Cs}_3[\text{As}_3\text{S}_6] \cdot 3.5\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-4260(170)	1860(80)	6790(40)	44
H(1B)	-4260(170)	1480(70)	6760(40)	44
H(1C)	-3680(100)	1680(110)	6740(40)	44
H(2A)	690(120)	1670(70)	1760(50)	37
H(2B)	960(130)	2170(60)	1690(50)	37
H(2C)	1560(90)	1780(80)	1640(50)	37
H(3A)	-3290(90)	-210(70)	4880(40)	30(40)
H(3B)	-2820(80)	-80(60)	5570(50)	30(30)
H(3C)	-4020(130)	240(50)	5350(60)	50(50)
H(4A)	-3090(130)	-530(60)	7230(60)	58
H(4B)	-2940(140)	280(70)	7430(60)	58
H(4C)	-3970(90)	50(70)	6900(70)	58
H(5A)	-6600(200)	-110(70)	5540(90)	84
H(5B)	-6600(200)	330(90)	4900(70)	84
H(5C)	-6300(300)	690(130)	5570(100)	290(160)

Tab. 9.2.8c: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Cs}_3[\text{As}_3\text{S}_6] \cdot 3.5\text{NH}_3$

9.2.9 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Se}_6]$

	x	y	z	U(eq)
As(1)	5208(1)	4476(1)	6939(1)	17(1)
As(2)	3395(1)	3242(1)	6081(1)	17(1)
Se(1)	3362(1)	4686(1)	8505(1)	21(1)
Se(2)	4376(1)	6657(1)	5486(1)	20(1)
Se(3)	4108(1)	980(1)	7229(1)	21(1)
N(1)	1088(8)	-1784(7)	7666(6)	30(1)
N(2)	1172(8)	1419(7)	9781(7)	28(1)
N(3)	6547(8)	-2458(6)	8022(7)	30(1)
N(4)	6302(9)	1547(7)	9740(7)	26(1)
N(5)	8544(10)	4158(7)	9146(7)	27(1)
N(6)	7751(9)	-411(6)	5482(6)	30(1)
N(7)	-328(9)	6296(7)	6328(7)	29(1)
N(8)	8972(9)	1969(7)	7374(6)	30(1)
Li(1)	8842(15)	7941(11)	6863(10)	29(3)
Li(2)	8729(14)	2232(11)	9009(10)	28(2)

Tab. 9.2.9a: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Se}_6]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As(1)	15(1)	20(1)	16(1)	-5(1)	-1(1)	-1(1)
As(2)	16(1)	17(1)	16(1)	-4(1)	0(1)	-2(1)
Se(1)	24(1)	22(1)	15(1)	-5(1)	1(1)	1(1)
Se(2)	25(1)	17(1)	16(1)	-4(1)	3(1)	0(1)
Se(3)	25(1)	17(1)	18(1)	-4(1)	1(1)	-2(1)
N(1)	30(3)	27(3)	32(4)	-11(3)	-5(3)	0(3)
N(2)	24(3)	24(3)	35(4)	-10(3)	0(3)	3(3)
N(3)	28(3)	25(3)	34(4)	-8(3)	2(3)	1(3)
N(4)	28(3)	24(3)	26(4)	-8(3)	0(3)	-1(3)
N(5)	26(3)	31(3)	27(4)	-13(3)	-7(3)	1(3)
N(6)	28(3)	25(3)	32(4)	-6(3)	-1(3)	5(3)
N(7)	21(3)	38(4)	31(4)	-16(3)	-4(3)	-1(3)
N(8)	25(3)	38(4)	27(4)	-14(3)	-1(3)	3(3)
Li(1)	37(6)	25(6)	21(6)	-4(5)	1(5)	-3(5)
Li(2)	25(5)	25(5)	32(7)	-9(5)	-4(5)	1(4)

Tab. 9.2.9b: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Se}_6]$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	860(110)	-1750(80)	8430(80)	40(20)
H(1B)	1670(170)	-1010(140)	7320(120)	120(50)
H(1C)	1700(150)	-2360(120)	7670(110)	90(40)
H(2A)	1420(170)	870(130)	10570(130)	110(50)
H(2B)	1650(110)	1160(90)	9340(80)	40(30)
H(2C)	1710(150)	2020(120)	9640(110)	90(40)
H(3A)	5700(200)	-2980(170)	7890(150)	160(60)
H(3B)	5830(130)	-1450(110)	7860(90)	80(30)
H(3C)	6690(100)	-3010(80)	8680(80)	30(20)
H(4A)	6030(90)	1260(70)	9420(60)	0(20)
H(4B)	6270(110)	710(90)	10540(80)	60(20)
H(4C)	5440(120)	2350(90)	9560(80)	60(30)
H(5A)	9560(130)	4520(80)	9070(80)	50(30)
H(5B)	8460(140)	4160(100)	9960(110)	80(30)
H(5C)	7910(150)	4580(100)	8780(100)	70(40)
H(6A)	8430(80)	330(70)	5130(60)	17(16)
H(6B)	6980(110)	-70(80)	5540(70)	30(30)
H(6C)	7260(180)	-840(140)	4860(130)	140(50)
H(7A)	180(110)	6540(80)	5640(80)	50(20)
H(7B)	-1040(120)	6020(80)	6160(80)	40(30)
H(7C)	510(110)	5720(80)	6860(80)	50(20)
H(8A)	9820(90)	1470(60)	7260(60)	16(17)
H(8B)	8920(130)	2860(110)	6760(100)	90(30)
H(8C)	8160(140)	1650(100)	7140(100)	80(40)

Tab. 9.2.9c: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{As}_4\text{Se}_6]$

9.2.10 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Te}_6]$

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	4829(1)	3270(1)	5530(1)	21(1)
Te(2)	5433(1)	5145(1)	8628(1)	23(1)
Te(3)	4640(1)	988(1)	2722(1)	24(1)
As(1)	6005(1)	3362(1)	3816(1)	20(1)
As(2)	6415(1)	5523(1)	6958(1)	19(1)
N(1)	1631(8)	-2328(6)	2070(5)	31(1)
N(2)	1859(8)	-434(6)	4522(6)	34(1)
N(3)	1026(8)	1572(6)	215(6)	33(1)
N(4)	10800(7)	5785(6)	9044(5)	32(1)
N(5)	2404(8)	1733(7)	7551(7)	40(1)
N(6)	10300(8)	3646(7)	6199(6)	37(1)
N(7)	3696(8)	-1611(7)	-147(6)	36(1)
N(8)	10337(8)	8028(7)	7488(6)	38(1)
Li(1)	10963(12)	7736(11)	9071(9)	31(2)
Li(2)	-196(13)	2016(10)	6750(9)	32(2)

Tab. 9.2.10a: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Te}_6]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te(1)	26(1)	19(1)	20(1)	7(1)	9(1)	5(1)
Te(2)	26(1)	27(1)	20(1)	9(1)	9(1)	7(1)
Te(3)	29(1)	19(1)	24(1)	4(1)	9(1)	5(1)
As(1)	20(1)	20(1)	20(1)	6(1)	7(1)	5(1)
As(2)	20(1)	21(1)	18(1)	6(1)	6(1)	5(1)
N(1)	40(3)	30(3)	33(3)	19(3)	16(2)	11(2)
N(2)	33(3)	33(3)	38(3)	8(3)	14(3)	3(3)
N(3)	30(3)	41(4)	31(3)	11(3)	9(2)	11(3)
N(4)	25(3)	35(3)	34(3)	14(3)	4(2)	2(2)
N(5)	31(3)	28(3)	59(4)	10(3)	10(3)	8(3)
N(6)	29(3)	40(4)	48(4)	21(3)	14(3)	11(3)
N(7)	32(3)	32(4)	34(3)	-2(3)	6(2)	4(2)
N(8)	32(3)	46(4)	42(4)	18(3)	15(2)	6(3)
Li(1)	25(4)	37(6)	30(5)	12(5)	4(4)	4(4)
Li(2)	29(5)	29(6)	35(6)	6(5)	6(4)	6(4)

Tab. 9.2.10b: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Te}_6]$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2290(120)	-1680(100)	2050(80)	60(30)
H(1B)	1010(160)	-2560(130)	1300(120)	90(40)
H(1C)	2380(120)	-2970(100)	2080(80)	60(30)
H(2A)	2570(90)	-120(70)	4320(60)	23(18)
H(2B)	2680(120)	-800(100)	5080(80)	60(30)
H(2C)	1520(110)	160(90)	4780(80)	40(30)
H(3A)	1890(100)	2360(80)	200(70)	40(20)
H(3B)	690(100)	970(90)	-430(80)	40(20)
H(3C)	1600(120)	1180(90)	540(80)	50(30)
H(4A)	11300(150)	5370(110)	8670(100)	70(30)
H(4B)	9710(90)	5380(70)	8970(60)	24(16)
H(4C)	11460(150)	5640(110)	9780(110)	90(30)
H(5A)	2720(110)	1070(100)	7360(80)	50(20)
H(5B)	2300(200)	2080(170)	8290(150)	160(60)
H(5C)	3080(130)	2510(100)	7850(80)	50(30)
H(6A)	9520(130)	3960(90)	6210(80)	60(30)
H(6B)	10360(130)	3280(100)	5540(100)	70(30)
H(6C)	11500(200)	4000(160)	6850(140)	150(50)
H(7A)	4160(190)	-1640(160)	-510(130)	100(60)
H(7B)	4120(140)	-2460(120)	0(100)	90(30)
H(7C)	3920(130)	-950(120)	310(100)	70(40)
H(8A)	11240(140)	8440(100)	7320(90)	70(30)
H(8B)	9640(170)	8550(130)	7230(110)	100(40)
H(8C)	9990(130)	7270(120)	7040(100)	70(30)

Tab. 9.2.10c: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{As}_4\text{Te}_6]$

9.2.11 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $[\text{As}_{22}\text{Se}_4]^{8-}$

	x	y	z	U(eq)
As(1)	8395(7)	5241(6)	680(4)	92(3)
As(2)	9736(7)	4086(6)	462(4)	94(3)
As(3)	8895(7)	2792(6)	-548(4)	97(3)
As(4)	8944(7)	3828(6)	-1457(4)	91(3)
As(5)	7739(7)	4798(7)	1717(4)	104(3)
As(6)	6887(7)	4505(6)	-236(4)	100(3)
As(7)	9703(7)	3048(6)	1368(4)	98(3)
As(8)	7634(7)	5052(6)	-1222(4)	94(3)
As(9)	7058(7)	2718(6)	-420(4)	99(3)
As(10)	10541(7)	4290(6)	2398(4)	100(3)
As(11)	9980(7)	3381(6)	3304(4)	100(3)
As(12)	8314(7)	954(6)	2240(4)	107(3)
As(13)	7890(7)	3005(6)	1557(4)	101(3)
As(14)	9283(7)	5533(6)	2601(4)	103(3)
As(15)	7675(7)	2720(6)	-2394(4)	101(3)
As(16)	6812(7)	468(6)	-1539(4)	103(3)
As(17)	10966(7)	2002(6)	2904(4)	103(3)
As(18)	6308(7)	2161(6)	-1701(4)	98(3)
As(19)	8112(7)	2715(6)	2787(4)	101(3)
As(20)	7441(7)	48(6)	-2669(4)	103(3)
As(21)	8868(7)	1438(6)	-2431(4)	98(3)
As(22)	9664(8)	700(7)	3150(4)	118(3)
Se(1)	6155(7)	603(6)	-3432(4)	107(3)
Se(2)	9138(8)	1496(7)	4188(4)	121(4)
Se(3)	6120(7)	4221(6)	-2034(4)	106(3)
Se(4)	8405(7)	4907(6)	3482(4)	104(3)

Tab. 9.2.11: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{As}_{22}\text{Se}_4]^{8-}$

9.2.12 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{As}_{12}\text{Se}_4] \cdot 12\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
Se(1)	1332(1)	7227(1)	3355(1)	43(1)
Se(2)	1295(1)	13463(1)	2704(1)	39(1)
Se(3)	-3216(1)	6866(1)	1071(1)	40(1)
Se(4)	-2976(1)	11420(1)	922(1)	35(1)
As(1)	-1175(1)	9491(1)	1172(1)	30(1)
As(2)	447(1)	10784(1)	2015(1)	31(1)
As(3)	-107(1)	12286(1)	1576(1)	34(1)
As(4)	-1602(1)	12266(1)	2246(1)	34(1)
As(5)	-1530(1)	10958(1)	3292(1)	31(1)
As(6)	358(1)	11011(1)	3609(1)	31(1)
As(7)	223(1)	9293(1)	4016(1)	31(1)
As(8)	1153(1)	8784(1)	2911(1)	33(1)
As(9)	-344(1)	8090(1)	1518(1)	34(1)
As(10)	-1589(1)	7050(1)	2216(1)	35(1)
As(11)	-1689(1)	8418(1)	3322(1)	31(1)
As(12)	-2371(1)	9428(1)	2182(1)	30(1)
Co(1)	0	5000	0	28(1)
Co(2)	0	15000	5000	33(1)
Co(3)	3842(2)	11222(1)	1567(1)	35(1)
N(1)	-159(9)	5063(7)	1397(7)	36(3)
N(2)	1216(9)	6461(7)	411(7)	38(3)
N(3)	1311(10)	4254(8)	369(7)	41(3)
N(4)	-665(11)	14901(7)	3521(7)	46(3)
N(5)	72(11)	13413(7)	4891(8)	47(3)
N(6)	1617(10)	15392(8)	4799(9)	49(3)
N(7)	4135(10)	11152(8)	209(7)	39(3)
N(8)	5180(11)	12591(8)	2031(9)	52(3)
N(9)	2536(9)	9792(7)	1119(8)	36(3)
N(10)	5012(10)	10347(9)	2015(8)	45(3)
N(11)	2730(10)	12168(8)	1126(8)	43(3)
N(12)	3544(11)	11265(9)	2928(8)	49(3)
N(13)	2850(12)	5945(10)	2206(9)	50(3)
N(14)	4164(12)	7936(10)	1315(10)	57(4)
N(15)	2781(12)	13253(11)	5018(9)	57(4)
N(16)	4488(13)	14661(10)	1193(9)	54(4)
N(17)	-2757(14)	4248(10)	887(14)	67(4)
N(18)	-4603(13)	6974(14)	2964(12)	71(5)
N(19)	-3107(13)	15030(11)	3249(10)	66(4)
N(20)	4072(18)	9119(16)	3548(14)	91(6)
N(21)	3331(17)	10575(13)	5192(12)	86(6)
N(22)	6420(20)	11915(18)	4237(13)	126(8)
N(23A)	4330(40)	14390(40)	3520(30)	106(13)
N(23B)	4210(30)	13910(30)	3200(20)	58(10)
N(24A)	5530(30)	13800(20)	5310(20)	78(11)
N(24B)	5170(40)	12970(40)	4970(30)	101(18)

Tab. 9.2.12a: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{As}_{12}\text{Se}_4] \cdot 12\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Se(1)	50(1)	31(1)	54(1)	14(1)	17(1)	17(1)
Se(2)	32(1)	30(1)	45(1)	11(1)	2(1)	0(1)
Se(3)	40(1)	30(1)	44(1)	4(1)	7(1)	3(1)
Se(4)	25(1)	35(1)	43(1)	8(1)	5(1)	5(1)
As(1)	31(1)	26(1)	33(1)	6(1)	8(1)	7(1)
As(2)	26(1)	26(1)	41(1)	10(1)	11(1)	5(1)
As(3)	27(1)	29(1)	40(1)	12(1)	4(1)	2(1)
As(4)	32(1)	24(1)	43(1)	6(1)	5(1)	8(1)
As(5)	30(1)	27(1)	37(1)	4(1)	10(1)	8(1)
As(6)	28(1)	25(1)	36(1)	6(1)	4(1)	4(1)
As(7)	30(1)	27(1)	35(1)	8(1)	6(1)	8(1)
As(8)	32(1)	28(1)	44(1)	11(1)	13(1)	9(1)
As(9)	38(1)	28(1)	40(1)	6(1)	15(1)	11(1)
As(10)	41(1)	22(1)	42(1)	7(1)	11(1)	6(1)
As(11)	29(1)	28(1)	38(1)	9(1)	12(1)	5(1)
As(12)	23(1)	27(1)	38(1)	6(1)	7(1)	5(1)
Co(1)	29(2)	24(1)	30(1)	5(1)	8(1)	7(1)
Co(2)	43(2)	25(1)	34(1)	6(1)	14(1)	9(1)
Co(3)	27(1)	35(1)	42(1)	8(1)	11(1)	4(1)
N(1)	37(8)	38(6)	31(5)	10(4)	5(5)	11(5)
N(2)	31(7)	40(6)	38(6)	3(5)	7(5)	5(5)
N(3)	46(8)	40(6)	39(6)	9(5)	17(6)	10(5)
N(4)	66(10)	23(5)	44(6)	5(5)	10(6)	8(5)
N(5)	75(11)	33(5)	45(7)	5(5)	30(7)	26(6)
N(6)	53(9)	40(6)	60(8)	27(6)	20(6)	15(6)
N(7)	37(8)	37(6)	42(6)	10(5)	13(5)	4(5)
N(8)	45(9)	41(6)	57(8)	-6(5)	11(6)	-9(6)
N(9)	35(8)	30(5)	48(6)	4(5)	20(5)	7(5)
N(10)	42(8)	60(7)	45(7)	19(6)	19(6)	21(6)
N(11)	43(8)	42(6)	43(6)	5(5)	11(6)	10(5)
N(12)	41(9)	48(7)	57(8)	4(6)	22(6)	2(6)
N(13)	43(9)	51(7)	45(7)	10(6)	6(6)	-2(6)
N(14)	51(10)	52(7)	65(9)	29(7)	14(7)	7(6)
N(15)	46(10)	75(9)	44(8)	15(7)	8(6)	8(7)
N(16)	52(10)	49(7)	48(7)	-8(6)	12(7)	-4(6)
N(17)	47(10)	47(8)	112(13)	7(8)	37(9)	8(7)
N(18)	34(10)	102(12)	72(11)	26(9)	5(8)	12(9)
N(19)	50(11)	65(9)	68(9)	5(7)	3(7)	2(7)
N(20)	89(17)	122(16)	109(16)	65(14)	61(13)	63(13)
N(21)	91(16)	77(11)	80(12)	-14(9)	25(10)	11(10)
N(22)	140(20)	170(20)	73(12)	-6(13)	20(13)	66(17)

Tab. 9.2.12b: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{As}_{12}\text{Se}_4] \cdot 12\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	202	4665	1703	43
H(1B)	-851	4852	1374	43
H(1C)	106	5697	1686	43
H(2A)	900	6958	284	45
H(2B)	1703	6474	101	45
H(2C)	1537	6542	1015	45

H(3A)	1778	4576	902	49
H(3B)	1643	4271	-73	49
H(3C)	1041	3613	428	49
H(4A)	-490	14404	3232	55
H(4B)	-401	15485	3341	55
H(4C)	-1378	14774	3384	55
H(5A)	-194	13126	4303	56
H(5B)	-314	13082	5228	56
H(5C)	753	13389	5098	56
H(6A)	1587	15113	4239	58
H(6B)	2062	15160	5225	58
H(6C)	1855	16062	4853	58
H(7A)	4841	11304	279	47
H(7B)	3854	11595	-104	47
H(7C)	3830	10531	-101	47
H(8A)	5475	12643	2636	63
H(8B)	4938	13132	1908	63
H(8C)	5673	12554	1736	63
H(9A)	2549	9495	579	44
H(9B)	1903	9929	1059	44
H(9C)	2633	9378	1540	44
H(10A)	4692	9690	1839	55
H(10B)	5271	10470	2628	55
H(10C)	5549	10526	1761	55
H(11A)	2755	12596	1609	52
H(11B)	2063	11774	893	52
H(11C)	2922	12517	696	52
H(12A)	3657	10716	3169	59
H(12B)	2867	11282	2869	59
H(12C)	3989	11816	3299	59
H(13A)	2810(150)	6490(70)	2560(90)	60
H(13B)	2440(110)	5400(80)	2370(100)	60
H(13C)	3520(60)	6290(110)	2530(90)	60
H(14A)	4740(90)	7820(110)	1190(110)	68
H(14B)	3770(90)	8010(110)	760(70)	68
H(14C)	3810(90)	7310(80)	1370(100)	68
H(15A)	2590(140)	12660(70)	5220(110)	68
H(15B)	2150(70)	13030(120)	4570(90)	68
H(15C)	3270(110)	13040(120)	4800(120)	68
H(16A)	4100(120)	15100(110)	1260(120)	65
H(16B)	4200(130)	14490(120)	1650(80)	65
H(16C)	5010(100)	15220(80)	1200(110)	65
H(17A)	-2730(150)	3600(50)	870(120)	80
H(17B)	-3060(150)	4770(100)	850(140)	80
H(17C)	-2820(170)	4620(120)	1370(90)	80
H(18A)	-4870(150)	6880(140)	3450(90)	86
H(18B)	-4220(150)	7190(140)	2570(110)	86
H(18C)	-3900(50)	6970(140)	3180(130)	86
H(19A)	-2570(100)	15440(100)	2940(70)	79
H(19B)	-3880(80)	14720(120)	2820(80)	79
H(19C)	-3080(100)	15370(110)	3890(70)	79
H(20A)	3940(180)	8790(150)	4020(100)	109
H(20B)	3690(160)	9010(160)	2950(50)	109
H(20C)	4540(170)	9670(110)	3920(130)	109
H(21A)	2840(110)	9880(90)	4840(120)	103
H(21B)	4030(120)	10530(110)	5650(110)	103
H(21C)	2930(110)	11030(110)	5460(110)	103

Tab. 9.2.12c: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{As}_{12}\text{Se}_4] \cdot 12\text{NH}_3$

9.2.13 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $K_6[PbSe_3]Se \cdot 5NH_3$

	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	3637(1)	6091(1)	929(1)	13(1)
Se(1)	2533(1)	6880(1)	5842(1)	11(1)
Se(2)	2444(1)	8716(1)	1152(1)	13(1)
Se(3)	6017(1)	6783(1)	2527(1)	12(1)
Se(4)	1228(1)	5055(1)	1884(1)	14(1)
K(1)	1065(2)	3001(2)	-835(2)	14(1)
K(2)	4091(2)	4522(2)	3555(1)	12(1)
K(3)	5724(2)	10101(2)	2469(2)	16(1)
K(4)	2748(2)	8289(2)	3819(2)	16(1)
K(5)	833(2)	3755(2)	5729(2)	22(1)
K(6)	2385(2)	6482(2)	-1681(2)	15(1)
N(1)	3920(8)	11250(9)	4514(6)	19(2)
N(2)	1399(8)	2351(8)	3125(6)	17(2)
N(3)	8533(8)	10094(9)	1191(7)	20(2)
N(4)	5600(8)	7923(9)	-1116(6)	19(2)
N(5)	-476(9)	9209(10)	3606(8)	33(2)

Tab. 9.2.13a: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $K_6[PbSe_3]Se \cdot 5NH_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	14(1)	13(1)	11(1)	3(1)	0(1)	1(1)
Se(1)	11(1)	13(1)	10(1)	4(1)	1(1)	0(1)
Se(2)	11(1)	12(1)	19(1)	8(1)	-2(1)	-1(1)
Se(3)	12(1)	11(1)	15(1)	6(1)	4(1)	1(1)
Se(4)	13(1)	15(1)	15(1)	7(1)	-4(1)	-2(1)
K(1)	13(1)	12(1)	17(1)	6(1)	3(1)	-1(1)
K(2)	11(1)	14(1)	12(1)	6(1)	-1(1)	0(1)
K(3)	16(1)	13(1)	18(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
K(4)	16(1)	17(1)	17(1)	8(1)	4(1)	-1(1)
K(5)	21(1)	23(1)	21(1)	6(1)	-1(1)	-4(1)
K(6)	18(1)	14(1)	15(1)	5(1)	1(1)	-2(1)
N(1)	17(3)	28(5)	9(4)	4(4)	1(3)	-1(3)
N(2)	16(3)	17(4)	19(4)	9(3)	-1(3)	2(3)
N(3)	14(3)	25(4)	21(4)	10(4)	-1(3)	1(3)
N(4)	24(4)	25(4)	13(4)	13(4)	-2(3)	-6(3)
N(5)	25(4)	32(5)	34(5)	2(5)	-3(4)	1(4)

Tab. 9.2.13b: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $K_6[PbSe_3]Se \cdot 5NH_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3660(70)	11520(100)	5150(40)	23
H(1B)	4720(70)	11690(100)	4480(60)	23
H(1C)	3240(70)	11440(100)	4150(60)	23
H(2A)	1420(80)	2900(70)	2700(60)	20
H(2B)	1440(90)	1490(60)	2630(50)	20
H(2C)	400(60)	2420(70)	3330(70)	20
H(3A)	8170(80)	10310(80)	620(50)	24
H(3B)	9570(60)	9940(90)	1080(50)	24
H(3C)	8530(80)	10930(70)	1760(60)	24
H(4A)	5190(90)	8090(80)	-490(50)	23
H(4B)	6120(80)	8700(60)	-1020(70)	23
H(4C)	6310(70)	7340(70)	-1120(70)	23
H(5A)	-1340(90)	8940(140)	3220(80)	90(50)
H(5B)	-740(110)	10040(90)	4050(90)	60(40)
H(5C)	120(130)	9450(130)	3170(70)	60(40)

Tab. 9.2.13c: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{K}_6[\text{PbSe}_3]\text{Se} \cdot 5\text{NH}_3$

9.2.14 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	6734(1)	-870(1)	3623(1)	17(1)
Pb(2)	6948(1)	2500	4195(1)	19(1)
Se(1)	7238(1)	554(1)	4657(1)	17(1)
Se(2)	8597(1)	2500	3057(1)	19(1)
Se(3)	4394(1)	2500	2852(1)	17(1)
Se(4)	8438(1)	-602(1)	2535(1)	18(1)
Se(5)	4166(1)	-564(1)	2330(1)	20(1)
K(1)	8325(1)	1378(1)	6763(1)	21(1)
K(2)	81(1)	779(1)	4064(1)	21(1)
K(3)	6222(1)	1007(1)	2216(1)	20(1)
K(4)	3859(1)	763(1)	3908(1)	21(1)
K(5)	5655(2)	6118(1)	706(1)	32(1)
N(1)	6022(8)	2500	6467(6)	30(2)
N(2)	137(8)	2500	6075(7)	28(2)
N(3)	82(10)	2500	8257(7)	42(2)
N(4)	3043(7)	1202(4)	753(4)	45(2)
N(5)	360(7)	5765(4)	711(5)	44(2)
N(6)	7078(8)	597(6)	447(5)	51(2)
N(7)	3378(11)	2500	8116(7)	44(2)
N(8)	9900(13)	2500	644(7)	56(3)
N(9)	3189(13)	7500	984(7)	53(3)
N(10)	1156(7)	1018(6)	2503(5)	60(2)
N(11)	2201	2800(5)	4328	37(3)
N(12)	5964	2729(5)	820	43(4)

Tab. 9.2.14a: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3][\text{PbSe}_2] \cdot 16\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	18(1)	16(1)	19(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
Pb(2)	19(1)	23(1)	14(1)	0	4(1)	0
Se(1)	16(1)	20(1)	14(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
Se(2)	14(1)	17(1)	25(1)	0	6(1)	0
Se(3)	15(1)	18(1)	19(1)	0	7(1)	0
Se(4)	15(1)	18(1)	21(1)	-3(1)	6(1)	0(1)
Se(5)	16(1)	20(1)	26(1)	-4(1)	8(1)	-3(1)
K(1)	19(1)	22(1)	23(1)	-4(1)	6(1)	0(1)
K(2)	19(1)	20(1)	23(1)	0(1)	6(1)	2(1)
K(3)	20(1)	18(1)	23(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
K(4)	21(1)	21(1)	24(1)	2(1)	10(1)	-1(1)
K(5)	34(1)	37(1)	21(1)	5(1)	3(1)	-1(1)
N(1)	24(4)	27(4)	46(5)	0	19(4)	0

N(2)	15(4)	35(5)	30(5)	0	3(3)	0
N(3)	37(5)	41(5)	45(6)	0	12(4)	0
N(4)	47(4)	66(4)	24(3)	-4(3)	13(3)	13(3)
N(5)	34(4)	52(4)	51(4)	-25(3)	23(3)	-12(3)
N(6)	45(4)	84(6)	29(4)	14(4)	19(3)	36(5)
N(7)	56(6)	33(5)	44(6)	0	17(5)	0
N(8)	92(9)	31(5)	33(6)	0	3(5)	0
N(9)	75(8)	58(6)	35(6)	0	31(6)	0
N(10)	30(4)	116(7)	36(4)	29(5)	13(3)	8(4)
N(11)	44(7)	29(5)	42(7)	3(4)	19(5)	3(4)
N(12)	44(7)	28(7)	60(7)	0(4)	22(5)	1(4)

Tab. 9.2.14b: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5910(110)	2500	5830(40)	36
H(1B)	5800(80)	2030(40)	6720(50)	36
H(2A)	-320(120)	2500	5530(80)	30(30)
H(2B)	700(80)	2050(40)	6320(50)	29(18)
H(3A)	1040(20)	2500	8450(80)	50
H(3B)	530(80)	2030(30)	8220(60)	50
H(4A)	3250(110)	670(50)	1190(60)	90(40)
H(4B)	3110(140)	1780(50)	1090(60)	140(50)
H(4C)	2390(180)	1150(60)	30(60)	250(100)
H(5A)	-220(60)	5710(40)	1030(40)	26(18)
H(5B)	180(70)	5410(70)	270(70)	160(70)
H(5C)	1210(50)	5710(50)	1080(40)	60(30)
H(6A)	7050(110)	380(60)	-250(80)	90(30)
H(6B)	7680(100)	300(60)	890(70)	60(30)
H(6C)	7360(100)	1020(50)	670(70)	40(30)
H(7A)	4320(30)	2500	8210(90)	53
H(7B)	2830(70)	2060(30)	7830(50)	53
H(8A)	10000(100)	1990(20)	480(60)	67
H(8B)	9350(120)	2500	1020(80)	67
H(9A)	3490(90)	7880(40)	1450(40)	63
H(9B)	2280(50)	7500	980(100)	63
H(10A)	1050(110)	970(60)	1890(20)	72
H(10B)	1620(100)	550(30)	2660(70)	72
H(10C)	330(60)	760(50)	2270(70)	72

Tab. 9.2.14c: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16\text{NH}_3$